

# รายงานการวิจัย

การเตรียมนาโนคอมโพสิตของเพียโซอิเล็กทริกพอลิเมอร์ชนิดใหม่  
(Nanocomposite of novel piezoelectric polymer)

ประจำปีงบประมาณ 2550

ผศ.ดร. หทัยกานต์ มนัสปิยะ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี  
งบประมาณ ๒๕๕๐, สัญญาเลขที่ GRB\_๔๗\_๕๐\_๖๓\_๐๕ และทุนอุดหนุนบางส่วนจาก Polymer  
Processing and Nanomaterial Research Unit



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทคัดย่อ

ในปัจจุบันนี้กระแสความตื่นตัวในเรื่องนาโนคอมโพสิต เป็นที่ได้รับการสนใจนำมาใช้อย่างกว้างขวาง อันเนื่องมาจากนาโนคอมโพสิตสามารถพัฒนาปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมให้มีคุณสมบัติดีขึ้น โดยใช้ปริมาณของวัสดุเพียงเล็กน้อย

สำหรับงานวิจัยนี้ ผงแบเรียมสตรอนเทียมไดตาเนต ในระดับนาโนสเกลถูกนำไปผสมกับพอลิเบนซอกลูนาซีนในปริมาณต่างๆกันเพื่อให้ได้เป็นชิ้นงานคอมโพสิต จากนั้นจึงศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เช่น การกระจายตัวของผงนาโนแบเรียมสตรอนเทียมไดตาเนตในคอมโพสิต, คุณสมบัติการทนต่อความร้อน และคุณสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิต

สำหรับผลการทดลองพบว่าแบเรียมสตรอนเทียมไดตาเนตสามารถเพิ่มคุณสมบัติการทนความร้อนให้แก่วัสดุคอมโพสิตได้และช่วยเพิ่มค่าความสามารถในการเก็บประจุของพอลิเบนซอกลูนาซีน นอกจากนี้ยังพบว่าคอมโพสิตที่มีปริมาณของแบเรียมสตรอนเทียมไดตาเนตมากจะให้ค่าไดอิเล็กตริกสูงกว่าคอมโพสิตที่มีปริมาณของแบเรียมสตรอนเทียมไดตาเนตน้อย และค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตที่ได้นี้ยังคงที่ ณ ความถี่และอุณหภูมิต่างๆกันอีกด้วย



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ABSTRACT

Nowadays, polymer-ceramic composites are candidate material in electronic application because they combine the processability of polymers with high dielectric constant of ceramics, resulting in low processing temperature and operating cost. In this research, a novel composite of nano BST powder- polybenzoxazine was proposed. The powder of BST was prepared by the sol-gel method because this method yields high purity and homogeneity and able to process in narrow-size distribution. And polybenzoxazine is selected as the polymer matrix, instead of the traditional phenolic resin due to its wide molecular design flexibility which can control properties of the cured material for specific applications. In this research, the properties of thermal stability and dielectric properties of the composite were studied. It was found that the incorporation of BST powder could enhance thermal stability and dielectric constant of the composite. And the composite also showed the stability of dielectric properties at various frequencies and temperatures, exhibiting low relaxation behavior.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญเรื่อง

เรื่อง	หน้า
บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ขอบเขตของโครงการงานวิจัย	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
วิธีการดำเนินงานวิจัย	3
การทดลอง	4
การสังเคราะห์พอลิเบนซอกซาซีน	5
การเตรียมนาโนคอมโพสิตแบบเรียงสตรอนเทียมไตตนาเตต/ พอลิเบนซอกซาซีนและการขึ้นรูปชิ้นงาน	7
การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ	8
ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง	9
การวัดความหนาแน่น	9
การตรวจสอบการกระจายของนาโนแบบเรียงสตรอนเทียมไตตนาเตต (BST)	10
การวัดการทนต่อความร้อน (Thermal stability)	11
ค่าไดอิเล็กตริก	12
สรุปและเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นต่อไป	16
บรรณานุกรม	17
ภาคผนวก	18

## สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1.	แสดงสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	4
2.	แสดงเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	4
3.	แสดงโปรแกรมอุณหภูมิสำหรับกระบวนการทำคอมพอสิต	7
4.	ความหนาแน่นของคอมโพสิตที่มีแบบเรียบสตรอนเซียมไตทานต์ ในปริมาณต่างๆ	9
5.	น้ำหนักที่เหลือของคอมโพสิตหลังจากการให้ความร้อนที่ 800°C	12



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
1. ขั้นตอนการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนมोनอเมอร์	6
2. การเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นของคอมโพสิตที่วัดได้ กับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี	10
3. รูปภาพ SEM ของคอมโพสิต: fracture morphology (a) 30 wt% BST, (b) 50 wt% BST และ (c) 70 wt% BST: surface morphology (d) 30 wt% BST, (e) 50 wt% BST, and (f) 70 wt% BST	11
4. แผนภาพ TGA ของคอมโพสิตที่มีแบเรียมสตรอนเชียมไดทาเนตในปริมาณต่างๆ	12
5. ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในปริมาตรของแบเรียมสตรอนเชียมไดทาเนต และความถี่ที่ต่างกัน	13
6. ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในฟังก์ชันของความถี่	14
7. ค่าลอสแทนเจนท์ของคอมโพสิตในฟังก์ชันของความถี่	14
8. ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในฟังก์ชันของอุณหภูมิ	15
9. ค่าลอสแทนเจนท์ของคอมโพสิตในฟังก์ชันของอุณหภูมิ	15

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในงานวิจัย

BST =  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  = Barium Strontium Titanate = แบริยมสตรอนเทียมไตทานต

PBZZ = Polybenzoxazine = พอลิเบนซอกซาซีน

BZZ = Benzoxazine monomer = เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์

$T_c$  = Curie temperature = อุณหภูมิคูรี

SG-BST = Sol-gel Barium Strontium Titanate = แบริยมสตรอนเทียมไตทานตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซเจล



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทนำ

ในปัจจุบันนี้กระแสความตื่นตัวในเรื่องนาโนคอมโพสิต เป็นที่ได้รับการสนใจนำมาใช้อย่างกว้างขวาง อันเนื่องมาจากนาโนคอมโพสิตสามารถพัฒนาปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมให้มีคุณสมบัติดีขึ้น โดยใช้ปริมาณของวัสดุเพียงเล็กน้อย

สำหรับพอลิเมอร์ที่ผู้วิจัยสนใจให้การศึกษาานาโนคอมโพสิตนี้คือ พอลิเบนซอกซาซีน (PBZZ) เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้ เกิดจากการพัฒนาของพอลิเมอร์ประเภท ฟีนอลิกเรซินซึ่งมีคุณสมบัติ ทนความร้อนสูง และมีต้นทุนในการผลิตต่ำ แต่เนื่องจากปัญหาในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ของฟีนอลิกเรซินมีเปอร์เซ็นต์การหดตัวสูง จึงทำให้คุณสมบัติของฟีนอลิกเรซินลดลง ทำให้มีการพัฒนาพอลิเมอร์เบนซอกซาซีนขึ้น ซึ่งยังคงคุณสมบัติที่ดีของฟีนอลิกเรซิน คือคุณสมบัติด้านการทนความร้อน และยังมีคุณสมบัติที่เด่นกว่าคือ 1. ในกระบวนการสังเคราะห์จะไม่มี by product เกิดขึ้น 2. เปอร์เซ็นต์ในการหดตัวมีค่าต่ำมาก จนเกือบเทียบเท่าศูนย์เปอร์เซ็นต์<sup>(1,2)</sup> จากข้อดีของพอลิเบนซอกซาซีนนี้ ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจนำพอลิเบนซอกซาซีน มาปรับปรุงให้เป็นเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์ ด้วยการนำไปผสมกับวัสดุที่มีคุณสมบัติเด่นทางเป็นเพียโซอิเล็กตริก (piezoelectric) เพื่อนำไปเตรียมเป็นวัสดุวิศวกรรมชั้นสูง เช่น ชิ้นส่วนเครื่องบิน เป็นต้น

วัสดุที่มีสมบัติ piezoelectric คือ วัสดุที่สามารถรับแรงกระทำจากภายนอกแล้วเปลี่ยนพลังงานที่ได้ออกมาเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งวัสดุชนิดนี้จัดอยู่ในประเภทวัสดุ green energy และคุณสมบัติเด่นของวัสดุคือ สามารถทนต่อความร้อน และ ทนต่อแรงกระแทก (shock) และการสั่นสะเทือน (vibration) ได้เป็นเวลานาน<sup>(3,4)</sup> ซึ่งเป็นคุณสมบัติเด่นที่ผู้วิจัยต้องการนำมาผสมกับพอลิเบนซอกซาซีน โดยวัสดุที่มีคุณสมบัติ piezoelectric ที่ผู้วิจัยนำมาใช้คือแบเรียมสตรอนเทียมไตแทนต์ BST ( $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ )

เนื่องจากปัจจุบันยังไม่มีผู้วิจัยเตรียม BST ในระดับนาโนสเกล แล้วไปผสมกับพอลิเบนซอกซาซีน ซึ่งเป็นความท้าทายอย่างยิ่งของผู้วิจัย เนื่องจากการเตรียม BST ในระดับนาโนสเกล จะทำให้เกิดการกระจายตัวสม่ำเสมอ เมื่อนำไปผสมกับพอลิเบนซอกซาซีน ผู้วิจัยคาดหวังว่าการผสม BST ระดับนาโนสเกลลงในพอลิเบนซอกซาซีนจะสามารถพัฒนาคุณสมบัติของพอลิเบนซอกซาซีนให้เป็นเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์ได้ และมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น และสามารถนำพอลิเมอร์ดังกล่าวไปใช้ในทางวิศวกรรม ตัวอย่างเช่น สามารถนำไปใช้ในงานทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ได้ หรือใช้เป็นตัววัดความสั่นสะเทือนของกระแสลมใต้ฟ้า แล้ววัสดุเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์ นี้จะส่งสัญญาณออกเป็นกระแสไฟฟ้า

### วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมแบเรียมสตรอนเทียมไตแทนต(BST)ระดับนาโน โดยวิธีการเตรียมแบบโซล เจล
2. เพื่อทดสอบคุณสมบัติทางด้านเพียโซอิเล็กตริก ของนาโน BST
3. เพื่อทำการเตรียมนาโนคอมโพสิตของพอลิเบนซอควาซีน (PBZZ) กับนาโน BST
4. เพื่อทดสอบคุณสมบัติทางด้านเพียโซอิเล็กตริก, การทนต่อความร้อน, การทนต่อแรงกระแทก และการลั่นสะเทือน, และการทนต่อความล้าของนาโนคอมโพสิตที่ได้

### ขอบเขตของโครงการวิจัย

การวิจัยเป็นการสังเคราะห์สารแบเรียมสตรอนเทียมไตแทนต ในระดับนาโนสเกลโดยใช้กระบวนการโซเจล จากนั้นนำไปเตรียมเป็นนาโนคอมโพสิตกับ PBZZ ซึ่งนาโนคอมโพสิตที่ได้จะมีการนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน เพื่อทดสอบคุณสมบัติเพียโซอิเล็กตริก อีกทั้งทดสอบคุณสมบัติทางไฟฟ้าอื่นๆ รวมถึงคุณสมบัติทางกลและการทนทานต่อความล้า

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลการวิจัยคาดว่าจะได้คอมโพสิตเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์ชนิดใหม่ ซึ่งเป็นคอมโพสิตที่จะมีคุณสมบัติยอดเยี่ยมทางด้านเพียโซอิเล็กตริกจากนาโน BST ผสมผสานกับคุณสมบัติ ทนความร้อนสูง ทนทานต่อแรงกระแทกและการลั่นสะเทือนจากคุณสมบัติเด่นของ PBZZ อีกทั้งเพิ่มการทนทานต่อความล้าของนาโนคอมโพสิต เพื่อที่สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานวัสดุวิศวกรรมได้ต่อไป

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## วิธีการดำเนินงานวิจัย

วัสดุที่นำมาใช้ในด้านเพียโซอิเล็กตริก เป็นวัสดุที่สามารถรับแรงกระทำจากภายนอกหรือพลังงานกลแล้วเปลี่ยนพลังงานที่ได้ออกมาเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือในทางกลับกัน เมื่อให้พลังงานศักย์ไฟฟ้าแล้ววัสดุดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือการสั่น (Electromechanical coupling effect) แต่เดิมวัสดุที่มักถูกนำมาใช้เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กตริกคือ เซรามิก เพราะเป็นวัสดุที่ให้ค่า dielectric constant และค่า piezoelectric สูงมาก แต่ปัญหาที่มักเกิดขึ้นกับวัสดุชนิดนี้คือความยืดหยุ่นและความทนทานต่อความล้า<sup>(5)</sup> ดังนั้นจึงไม่เหมาะกับการใช้งานในสภาวะแวดล้อมที่มีการเปลี่ยนแปลงหรือมีความผันผวนสูง อีกทางเลือกหนึ่งสำหรับวัสดุเพียโซอิเล็กตริกคือ เพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์ เมื่อเทียบกับเซรามิกแล้วพอลิเมอร์มีข้อดีในเรื่องของความยืดหยุ่นที่สามารถทนต่อการรับแรงที่มากกระทำอย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามข้อเสียของเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์คือ ค่า dielectric constant และค่า piezoelectric ที่ค่อนข้างต่ำ<sup>(6)</sup> จากปัญหาดังกล่าวทำให้วัสดุคอมโพสิตระหว่างเพียโซอิเล็กตริกพอลิเมอร์และเซรามิกเป็นที่สนใจมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถรวมข้อเด่นในด้านค่า dielectric constant และค่า piezoelectric ของเซรามิกและความยืดหยุ่นที่ได้จากพอลิเมอร์เข้าไว้ด้วยกัน

แบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต (BST) เซรามิก เป็นสารที่สังเคราะห์ได้จาก  $BaTiO_3$  ผสมกับ  $SrTiO_3$  ซึ่ง  $SrTiO_3$  ทำให้ Curie temperature ( $T_c$ ) ต่ำลง ทำให้ BST สามารถอยู่ในสถานะ Paraelectric ได้ในอุณหภูมิห้อง จึงทำให้มีค่า dielectric constant และค่า piezoelectric สูง อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่าง  $BaTiO_3$  กับ  $SrTiO_3$  ยังทำให้สามารถปรับเปลี่ยนค่า dielectric constant ได้ตามความต้องการในการใช้งาน สำหรับการเตรียมผง BST เซรามิก วิธี Sol-Gel มักนำมาใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถเตรียมได้ในอุณหภูมิห้อง, ควบคุมอัตราส่วนของส่วนผสมได้ง่ายและยังให้ผงเซรามิกที่ละเอียดและมีความเป็น homogenous สูง

พอลิเมอร์ซึ่งทางคณะผู้วิจัยได้เลือกมาเป็นเมตริกซ์ในคอมโพสิต คือพอลิเบนซอซายคลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการพัฒนาของพอลิเมอร์ประเภท ฟีนอลิกเรซิน พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถให้คุณสมบัติที่เด่นกว่าฟีนอลิกเรซินและอีพอกซีเรซิน เช่น การทนความร้อนสูง, มีความหดตัวต่ำและไม่มี by product เกิดขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์

## การทดลอง

### 1. สารเคมี

ตารางที่ 1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	บริษัท	ข้อมูลเฉพาะ
คลอโรฟอร์ม	Carlo	
ไดเอทิลอีเทอร์	Carlo	
พาราฟอร์มอลดีไฮด์	Merck (Germany)	Purity = 98.7%
ฟีนอล	Merck (Germany)	Purity = 99.3%
เอทิลีนไดเอมีน	Fluka Chemika	Purity > 99.9%
โซเดียมไฮดรอกไซด์	Lab Scan	
เมทิลแอลกอฮอล์	Lab Scan	

### 2. เครื่องมือ

ตารางที่ 2 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

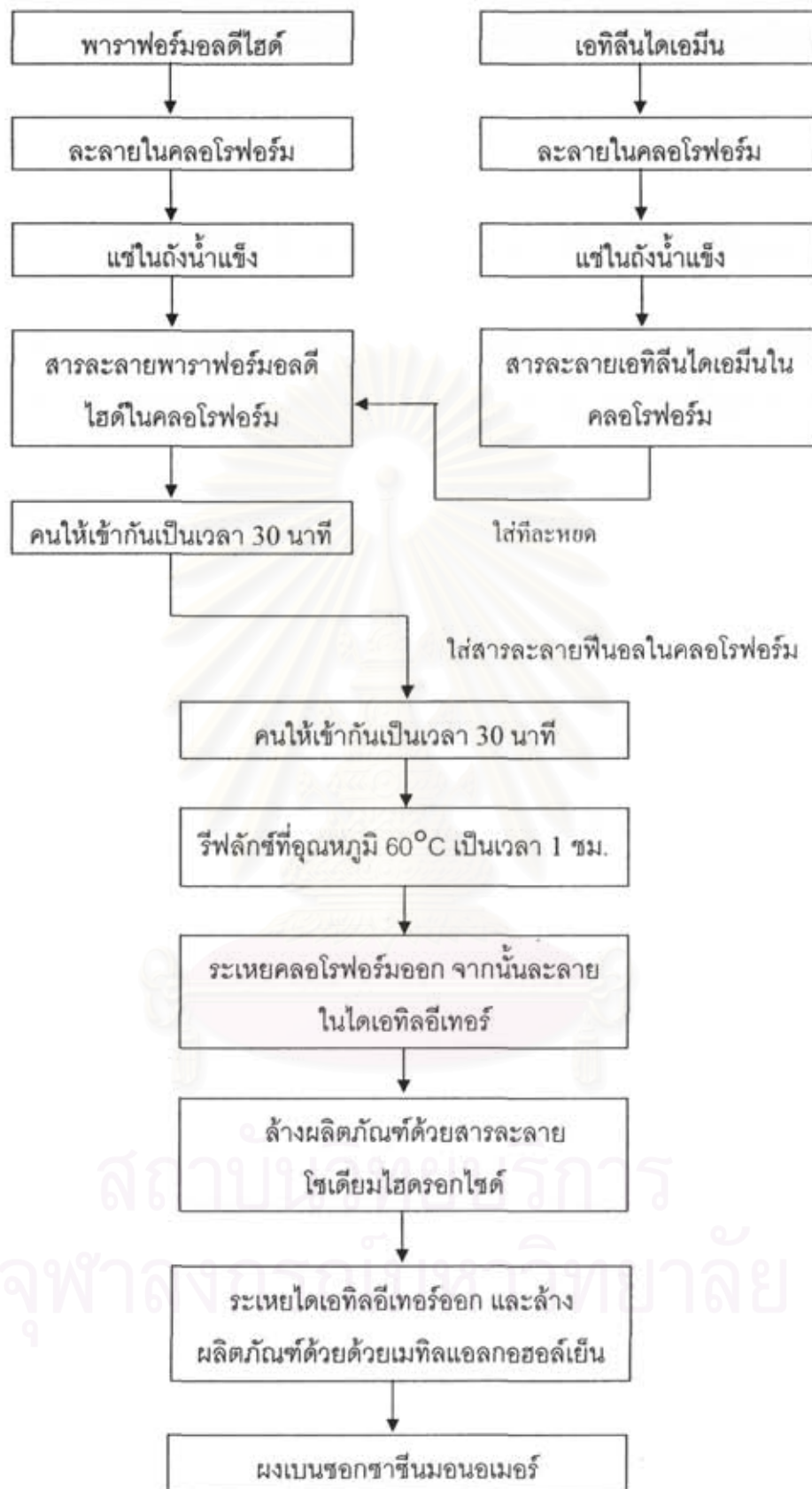
เครื่องมือ	บริษัท	ข้อมูลเฉพาะ
Thermo Gravimetric – Dynamic Temperature Analysis (TG-DTA)	Pyris Diamond	รุ่น Perkin Elmer
Scanning Electron Microscope (SEM)	JEOL	รุ่น JSM-5200 และ JSM-6480LV
Pycnometer Impedance/Gain-Phase Analyzer	Quantachrome Hewlett Packard	รุ่น Ultrapycnometer 1000 รุ่น HP4194A

### 3. วิธีทดลอง

#### 1. การสังเคราะห์พอลิเบนซอกซาซีน

เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ (BZZ) ถูกเตรียมจากปฏิกิริยาของ ฟีนอล, พาราฟอร์มอลดีไฮด์ และ เอทิลีนไดเอมีน ในอัตราส่วนโมลเท่ากับ 2:4:1 ตามลำดับ ในขั้นตอนการสังเคราะห์ พาราฟอร์มอลดีไฮด์และเอทิลีนไดเอมีนถูกแยกนำไปละลายในคลอโรฟอร์ม จากนั้น ทำการผสมสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกันและคนเป็นเวลา 30 นาทีในถังน้ำแข็ง จากนั้นจึงทำการเติมสารละลายฟีนอลในคลอโรฟอร์มลงในสารละลายข้างต้นแล้วคนอีกเป็นเวลา 30 นาที สารละลายผลมดังกล่าวถูกนำไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการระเหยคลอโรฟอร์มออกจากระบบจนได้สารละลายหนืดสีเหลือง สารละลายหนืดที่ได้นี้ถูกนำไปผ่านกระบวนการกำจัดสารที่ไม่ทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โดยนำไปละลายในไดเอทิลอีเทอร์ จากนั้นจึงทำการล้างด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 นอร์มอลในกรวยแยก แล้วทำการระเหยไดเอทิลอีเทอร์ออกจากระบบโดยใช้เครื่อง rotary evaporator และ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยเมทิลแอลกอฮอล์เย็นอย่างน้อย 3 ครั้ง เพื่อให้ได้เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1 ขั้นตอนการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนมอโนเมอร์

## 2. การเตรียมนาโนคอมโพสิตแบเรียมสตรอนเทียมไตทานेट/พอลิเบนซอซาซีนและ การขึ้นรูปชิ้นงาน

สำหรับกระบวนการนี้ แบเรียมสตรอนเทียมไตทานेट ( $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ) ถูกนำมาผสมกับผง เบนซอซาซีนในจำนวน 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 60 wt%, 70 wt% และ 80 wt% โดยใช้วิธีการผสม แบบแห้ง (dry mixing method) ใน pestle mortar จากนั้น ทำคอมพอสิตโดยใช้เครื่องคอมเพรสชัน (Wabash compression) ในแม่แบบที่มีความหนา 2 mm และทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120, 140 และ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชม. ภายใต้แรงดัน 10 ตัน ดังตารางที่แสดงไว้ข้างล่าง

ตารางที่ 3 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิสำหรับกระบวนการทำคอมพอสิต

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	แรงดัน (10 ตัน)
120	30	-
140	30	-
160	30	-
180	60	+

- ไม่มีการให้แรงดัน

+ ให้แรงดัน 10 ตัน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 4. การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ

### 1. การวัดความหนาแน่น

ความหนาแน่นของพอลิเบนซอซซาซีน, ผงแบเรียมสตรอนเทียมไตทาเนตและคอมโพสิตถูกวัดโดยใช้เครื่อง Pycnometer ภายใต้สภาวะก๊าซ ฮีเลียมที่ความดัน 20 psi อย่างไรก็ตามความหนาแน่นทางทฤษฎีของคอมโพสิตสามารถคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\rho_T = (1 - \phi)\rho_p + V\rho_c$$

เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของสารเติมแต่ง,  $\rho_p$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์เมทริกซ์ และ  $\phi$  คือ ปริมาตรของสารเติมแต่ง

### 2. การตรวจสอบการกระจายของนาโนแบเรียมสตรอนเทียมไตทาเนต (BST)

เพื่อสังเกตการกระจายตัวของแบเรียมสตรอนเทียมไตทาเนตในพอลิเบนซอซซาซีนเมทริกซ์ เทคนิค SEM ถูกนำมาใช้ในการทดลองนี้ การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ทำได้โดยนำชิ้นส่วนคอมโพสิตในภาคตัดขวางมาวางบน stub จากนั้นจึงเคลือบทองเป็นเวลา 4 นาที

### 3. การวัดการทนต่อความร้อน (Thermal stability)

การทนต่อความร้อนและอุณหภูมิของการสลายตัวของพอลิเบนซอซซาซีนและคอมโพสิตถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง TG-DTA การสลายตัวของวัสดุถูกทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50°C ถึง 800°C ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/min ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน

### 4. ค่าไดอิเล็กตริก

ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในปริมาณต่างๆของแบเรียมสตรอนเทียมไตทาเนตเซรามิกถูกทดสอบโดยเครื่อง Impedance/Gain-Phase Analyzer รุ่น HP4194A จากความถี่ 1 kHz ถึง 10 MHz ที่อุณหภูมิห้อง และ 1 MHz ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 20°C ถึง 130°C ตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์นี้ทำได้โดยการเคลือบทองทั้งสองด้านของตัวอย่างเพื่อทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรด ค่าไดอิเล็กตริกของตัวอย่างสามารถคำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้

$$K = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$$

เมื่อ  $C$  คือ capacitance (F),  $\epsilon_0$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ  $8.85 \times 10^{-12}$  (F/m),  $A$  คือ พื้นที่ของอิเล็กโทรด ( $m^2$ ) และ  $d$  คือ ความหนาของตัวอย่าง (m)



## ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการทดลอง

### 1. การวัดความหนาแน่น

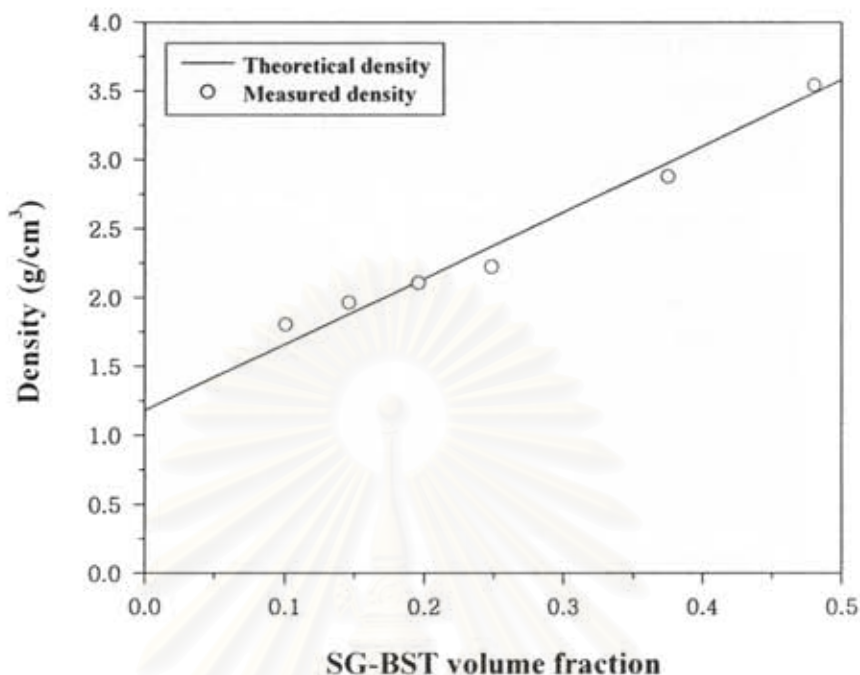
จากผลการวัดจากเครื่อง Pycnometer พบว่าความหนาแน่นของพอลิเบนซอซอกซาซีนและผงแบเรียมสตรอนเชียมไดทาเนตมีค่าเท่ากับ 1.18 และ 5.39 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ สำหรับความหนาแน่นที่วัดได้ของคอมโพสิตได้ถูกแสดงในตารางที่ 1 สำหรับความหนาแน่นทางทฤษฎีของคอมโพสิตซึ่งคำนวณได้จากสูตร

$$\rho_T = (1 - \phi)\rho_p + V\rho_c$$

เมื่อ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของสารเติมแต่ง,  $\rho_p$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์เมทริกซ์ และ  $\phi$  คือ ปริมาตรของสารเติมแต่ง พบว่าความหนาแน่นของคอมโพสิตที่วัดได้สอดคล้องกับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีได้เป็นอย่างดี ดังแสดงในรูปที่ 1

ตารางที่ 4 ความหนาแน่นของคอมโพสิตที่มีแบเรียมสตรอนเชียมไดทาเนตในปริมาณต่างๆ

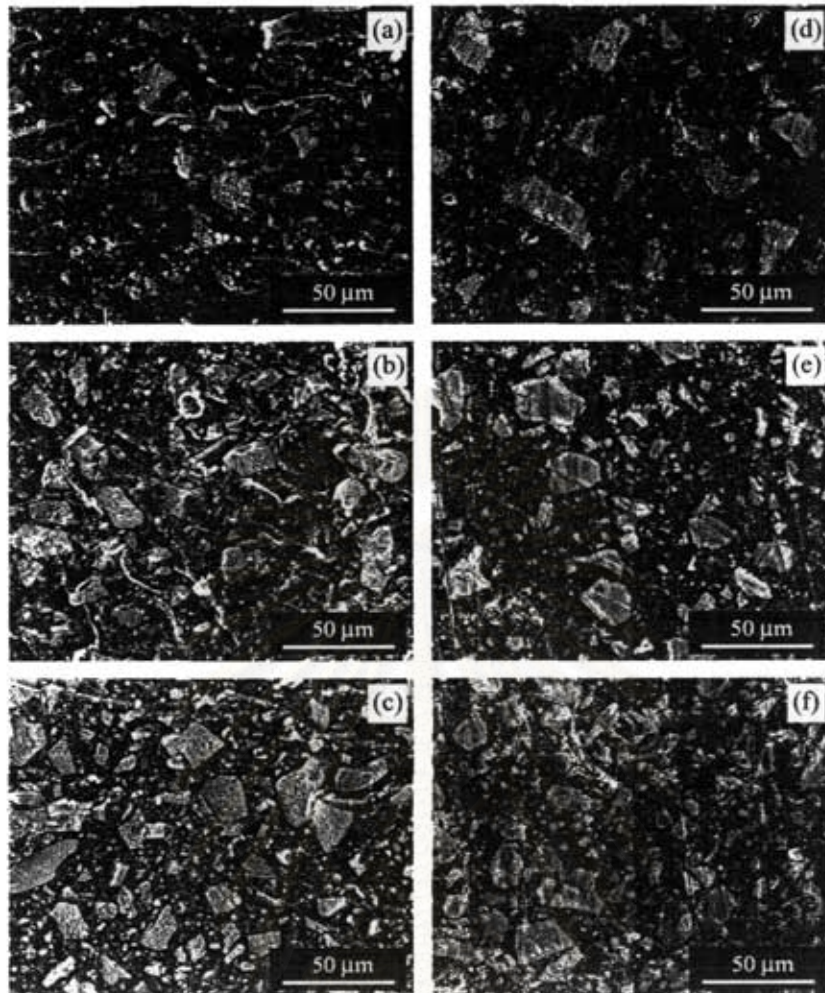
Composites	Volume fraction	Density (g/cm <sup>3</sup> )
PBZZ/SG-BST 30 wt%	0.10	1.81
PBZZ/SG-BST 40 wt%	0.15	1.97
PBZZ/SG-BST 50 wt%	0.20	2.11
PBZZ/SG-BST 60 wt%	0.25	2.23
PBZZ/SG-BST 70 wt%	0.38	2.88
PBZZ/SG-BST 80 wt%	0.48	3.55



รูปที่ 2 การเปรียบเทียบระหว่างความหนาแน่นของคอมโพสิตที่วัดได้ (○) กับค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี (—)

## 2. การตรวจสอบการกระจายของนาโนแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนต (BST)

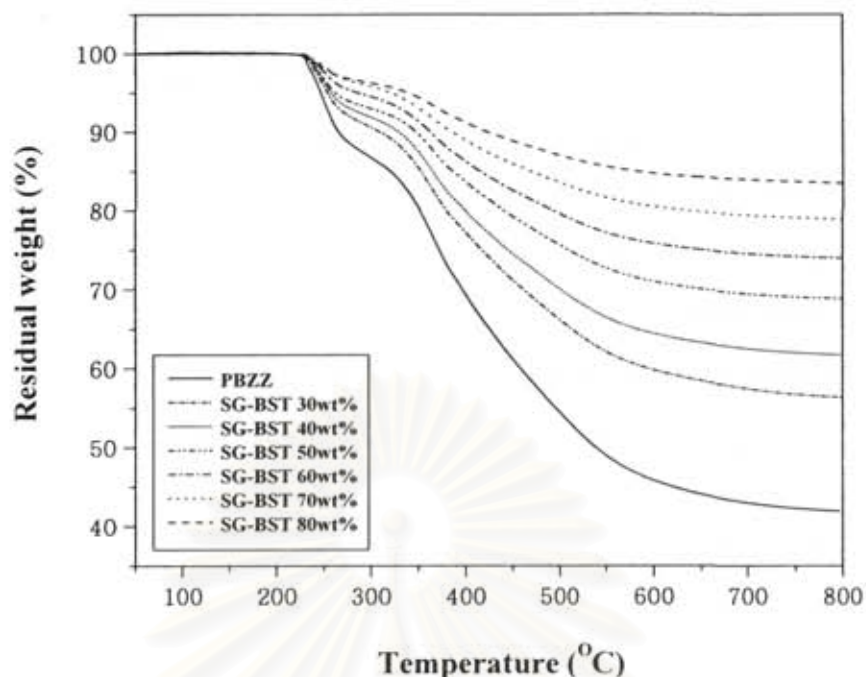
การกระจายตัวของแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนตในพอลิเบนซอซาทรีนสามารถตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่า การกระจายตัวของแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนตในพอลิเบนซอซาทรีนยังไม่ดีเท่าที่ควร โดยจะเห็นได้ชัดในคอมโพสิตที่มีแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนตเท่ากับ 70 wt% ทั้งนี้เนื่องมาจากนาโนแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนตมีขนาดเล็กมาก ดังนั้นแนวโน้มในการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) โดยแรงแวนเดอร์วาลส์จึงมีมาก อย่างไรก็ตามปัญหานี้ น่าจะหลีกเลี่ยงได้หากทำการปรับผิวของแบเรียมสตรอนเชียมไตทาเนตให้สามารถเข้ากันได้กับพอลิเบนซอซาทรีนได้ดีขึ้น



รูปที่ 3 รูปภาพ SEM ของคอมโพสิต: fracture morphology (a) 30 wt% BST, (b) 50 wt% BST และ (c) 70 wt% BST; surface morphology (d) 30 wt% BST, (e) 50 wt% BST, and (f) 70 wt% BST

### 3. การวัดการทนต่อความร้อน (Thermal stability)

จากการวัดการทนต่อความร้อนของคอมโพสิตด้วยเทคนิค TGA ดังแสดงในรูปที่ 3 และ ตารางที่ 2 พบว่าคอมโพสิตจะสลายตัวได้ยากขึ้นเมื่อจำนวนของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตเพิ่มขึ้น เนื่องจากแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตไม่สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นสรุปได้ว่า การเติมแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตให้แก่พอลิเบนซอซซีนสามารถเพิ่มคุณสมบัติการทนความร้อนให้แก่วัสดุอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4 แผนภาพ TGA ของคอมโพสิตที่มีแบเรียมสตรอนเทียมไดทาทาเนตในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 5 น้ำหนักที่เหลือของคอมโพสิตหลังจากการให้ความร้อนที่ 800°C

Composites	Volume fraction	Residual weight% at 800°C
PBZZ/SG-BST 30 wt%	0.10	56.37
PBZZ/SG-BST 40 wt%	0.15	61.87
PBZZ/SG-BST 50 wt%	0.20	69.00
PBZZ/SG-BST 60 wt%	0.25	74.02
PBZZ/SG-BST 70 wt%	0.38	78.78
PBZZ/SG-BST 80 wt%	0.48	83.83

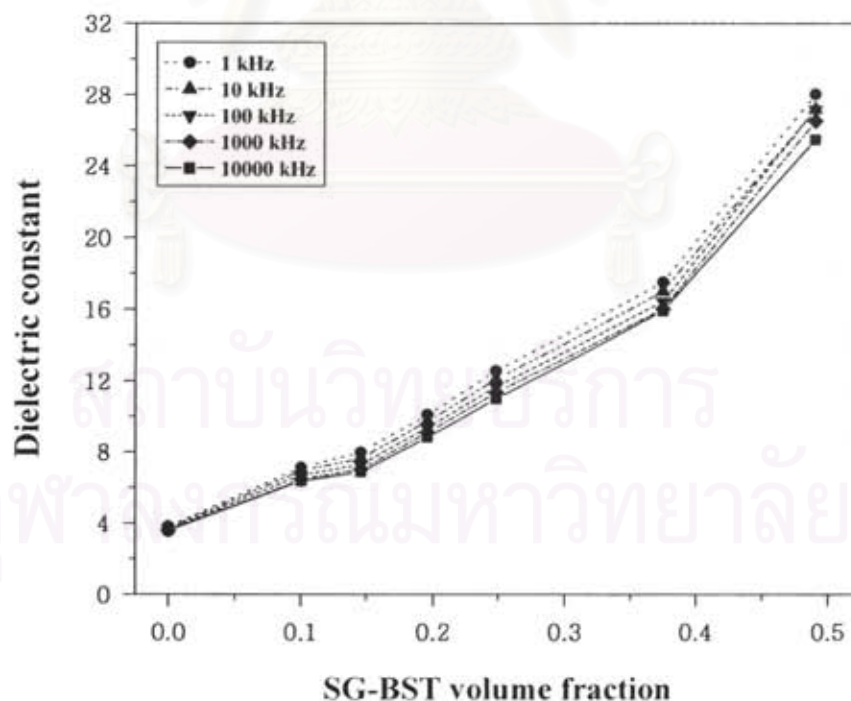
#### 4. ค่าไดอิเล็กตริก

จากรูปที่ 4 แสดงถึงค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในปริมาณต่างๆของแบเรียมสตรอนเทียมไดทาทาเนตเซรามิก จะเห็นได้ว่าคอมโพสิตที่มีปริมาณของเซรามิกมากกว่าจะให้ค่าไดอิเล็กตริกสูงกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งคอมโพสิตที่มีปริมาณของแบเรียมสตรอนเทียมไดทาทาเนตเซรามิกเท่ากับ 80 wt% สามารถให้ค่าไดอิเล็กตริกได้สูงถึง 28 ที่ความถี่ 1 kHz ทั้งนี้ค่าไดอิเล็กตริกที่เพิ่มสูงขึ้นนี้เป็นผล

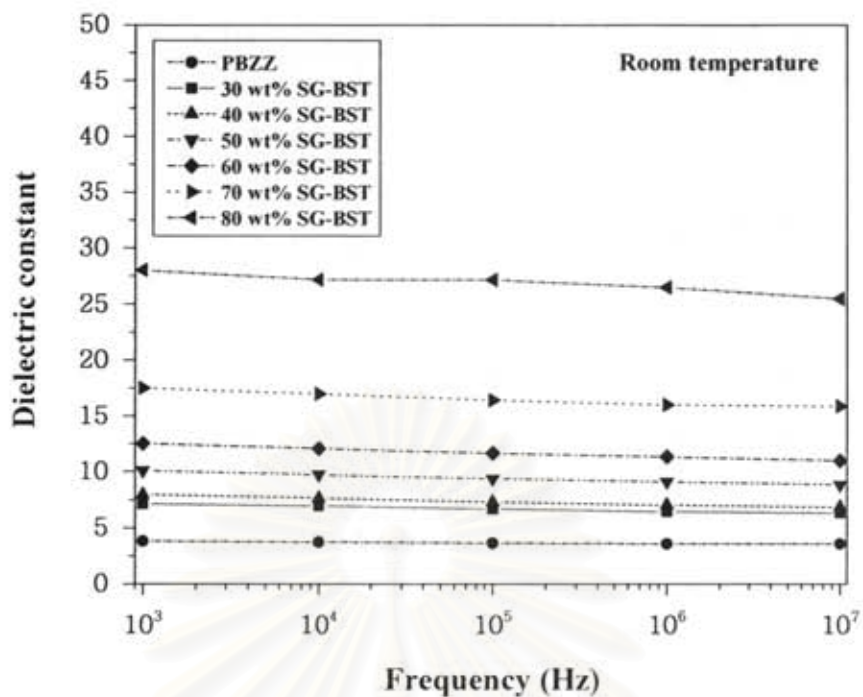
อันเนื่องมาจากมีการเกิดปฏิกริยาระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) กันมากขึ้นเมื่อปริมาณของแบบเรียงสตรอนเทียมไตทานตมากขึ้น<sup>(7-8)</sup>

เมื่อเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตที่ความถี่ตั้งแต่ 1 kHz ถึง 10 MHz ดังแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่าค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มความถี่ สาเหตุที่ทำให้เกิดการลดลงของค่าไดอิเล็กตริกในความถี่ที่สูงขึ้นเป็นผลอันเนื่องมาจากความล่าช้าในการเกิด polarization เมื่อความถี่เปลี่ยนไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์และใน interface ระหว่างพอลิเมอร์และเซรามิก<sup>(9)</sup> สำหรับผลของค่าลอสแทนเจนต์ (loss tangent) ดังแสดงในรูปที่ 6 พบว่าค่าลอสแทนเจนต์ของคอมโพสิตมีค่าสูงกว่าค่าลอสแทนเจนต์ของพอลิเบนซอกรีซิน เนื่องจากการเกิดรูหรือฟองอากาศมากกว่าในชิ้นงานคอมโพสิต<sup>(10)</sup>

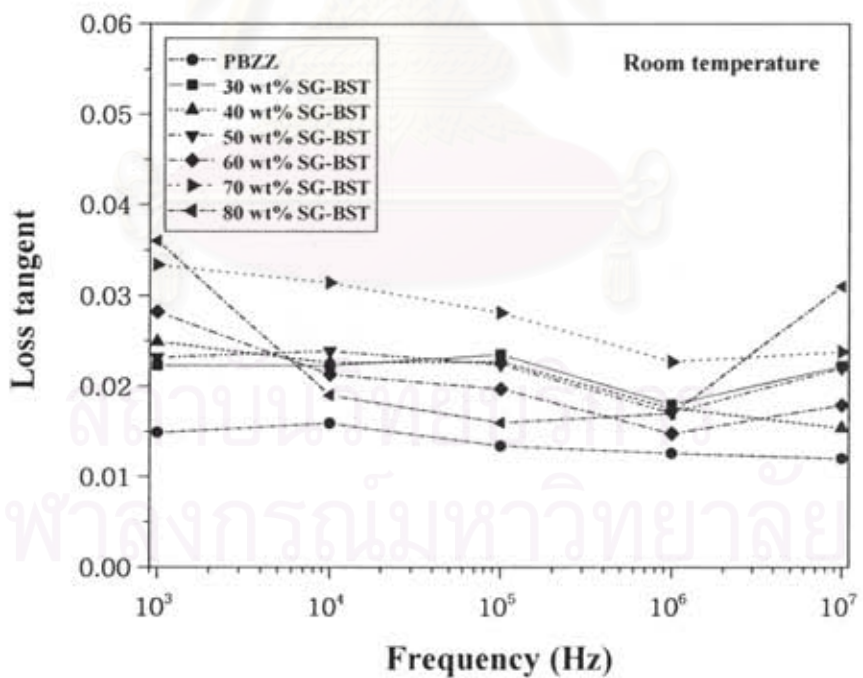
งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของค่าไดอิเล็กตริกและค่าลอสแทนเจนต์ของคอมโพสิต โดยคุณสมบัติทางไฟฟ้าทั้งสองได้ถูกวัดในช่วงอุณหภูมิ 20-130 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 MHz จากผลการวัดซึ่งแสดงในรูปที่ 7 และรูปที่ 8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทั้งค่าไดอิเล็กตริกและค่าลอสแทนเจนต์มีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง ทำให้การจัดเรียงตัว polarization ในแบบเรียงสตรอนเทียมไตทานตเซรามิกดีขึ้น ดังนั้นค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตจึงสูงขึ้นตามลำดับ<sup>(7)</sup>



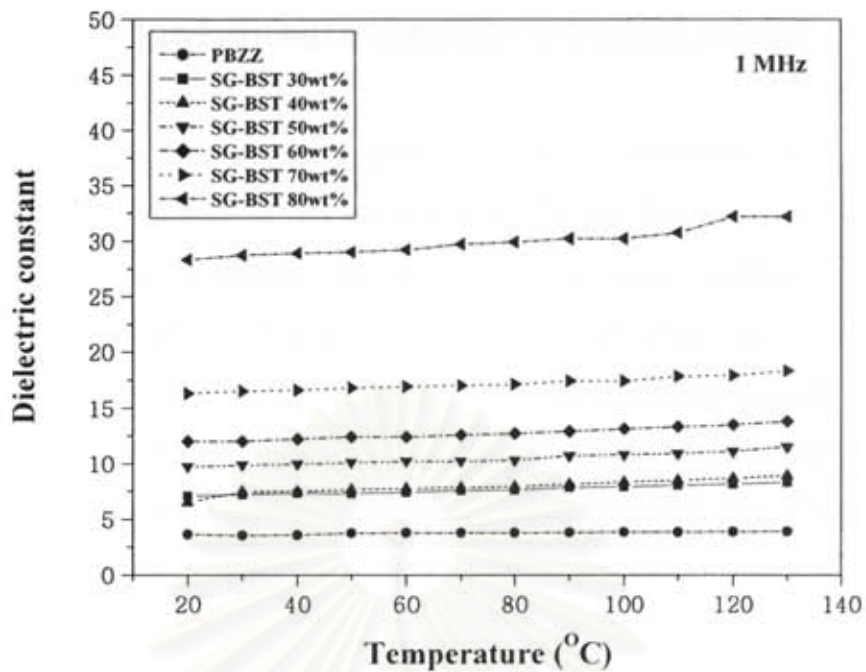
รูปที่ 5 ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในปริมาตรของแบบเรียงสตรอนเทียมไตทานต และความถี่ที่ต่างกัน



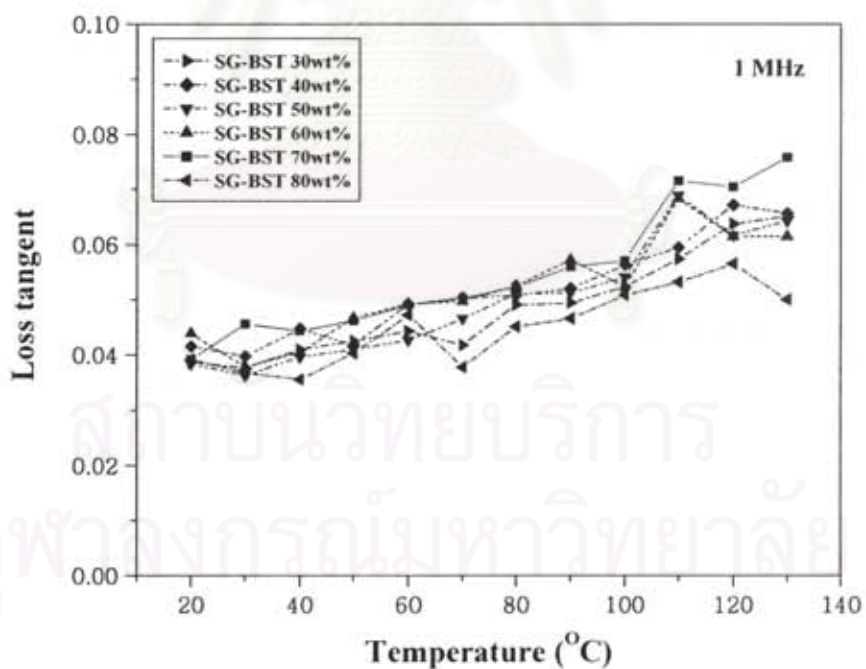
รูปที่ 6 ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในฟังก์ชันของความถี่



รูปที่ 7 ค่าลอสแทนเจนท์ของคอมโพสิตในฟังก์ชันของความถี่



รูปที่ 8 ค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตในฟังก์ชันของอุณหภูมิ



รูปที่ 9 ค่าลอสมแทนเจนท์ของคอมโพสิตในฟังก์ชันของอุณหภูมิ

## สรุปและเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นต่อไป

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า การผสมแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตลงในพอลิเบนซอกซาซีนสามารถเพิ่มคุณสมบัติการทนความร้อนให้แก่วัสดุคอมโพสิตอย่างเห็นได้ชัด และพบว่าคอมโพสิตจะสลายตัวได้ยากขึ้นเมื่อจำนวนของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตเพิ่มขึ้น เนื่องจากคุณสมบัติการทนทานความร้อนได้เป็นอย่างดีของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต

สำหรับค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิต พบว่าคอมโพสิตที่มีปริมาณของเซรามิกมากกว่าจะให้ค่าไดอิเล็กตริกสูงกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งคอมโพสิตที่มีปริมาณของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตเซรามิกเท่ากับ 80 wt% สามารถให้ค่าไดอิเล็กตริกได้สูงถึง 28 ที่ความถี่ 1 kHz เมื่อเปรียบเทียบกับค่าไดอิเล็กตริกของพอลิเบนซอกซาซีนซึ่งมีค่าเพียง 4 (เพิ่มขึ้นถึงเจ็ดเท่า) และค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตที่ได้นี้ยังแสดงสมบัติคงที่ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 1 kHz ถึง 10 MHz และในช่วงอุณหภูมิ 20-130 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 MHz

## ข้อเสนอแนะเกี่ยวกับการวิจัยในขั้นต่อไป

1. การวัดค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตควรนำไปวัดในช่วงคลื่นความถี่ไมโครเวฟ เพื่อดูคุณสมบัติไดอิเล็กตริก ณ ความถี่สูง
2. ควรโพล (pole) ชิ้นงานคอมโพสิตก่อนการวัดค่าไดอิเล็กตริก ซึ่งน่าจะช่วยเพิ่มการการเรียงตัวของ dipoles และจะส่งผลถึงการเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตอีกด้วย
3. เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) ของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต ควรทำการปรับคุณภาพพื้นผิวของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตก่อนการผสมลงในพอลิเบนซอกซาซีน เพื่อให้สามารถกระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

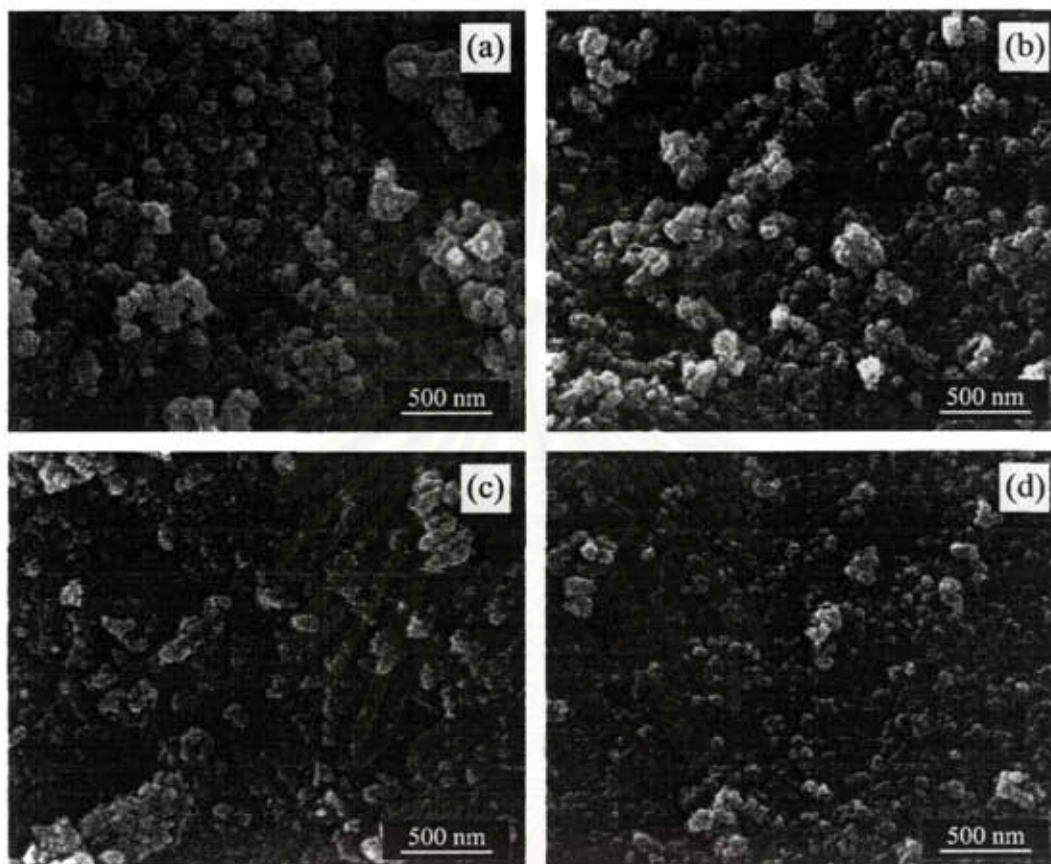


## บรรณานุกรม

1. Ning, X., and Ishida, H. (1994). Phenolic materials via ring-opening polymerization: synthesis and characterization of bisphenol-A-phenol benzoxazines and their polymers. Journal of Polymer Science, 32, 1121-1129.
2. Ishida, H., and Allen, D.J. (1996A). Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. Journal of Polymer Science, 34, 1019-1030.
3. Furukawa, T. (1989). Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 24(3), 375-394.
4. Merz, W.J. (1949) The electric and optical behavior of BaTiO<sub>3</sub> single-domain crystal. Physical Review, 76(8), 1221-1225.
5. Swartz, S.L. (1990). Topic in electronic ceramics. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 25(5), 935-987.
6. James, F., Tressler, S.A., and Robert, E.M. (1998). Piezoelectric sensors and sensor materials. Journal of Electroceramics, 2, 257-272.
7. Xie, S.H., Zhu, B.K., Wei, X.Z., Xu, Z.K., and Xu, Y.Y. (2004). Polyimide/BaTiO<sub>3</sub> composite with controllable dielectric properties, Composite: Part A, 36, 1152-1157.
8. Cheng, K.C., Lin, C.M., Wang, S.F., Lin, S.T., and Yang, C.F. (2007). Dielectric properties of epoxy resin-barium titanate composites at high frequency. Materials Letters, 61(3), 757-760.
9. Ramajo, L., Reboredo, M., and Castro, M. (2005). Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO<sub>3</sub> particle, Composites: Part A, 36, 1267-1274.
10. Cho, S.D., Lee, J.Y., and Paik, K.W. (2002). Electronic Components and Technology Conference Proceeding 52nd, 504-509.

## ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. ภาพ SEM ของผงโซลเจลแบบเรียมสตรอนเทียมไททานेट (Sol-Gel  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ )



รูปภาพ ก.1 ภาพ SEM ของผงโซลเจลแบบเรียมสตรอนเทียมไททานेट ( $Sol-Gel Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ) ที่ผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 80 นาที; (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.3$ , (c)  $x = 0.5$ , and (d)  $x = 0.7$ .

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข. ค่าไดอิเล็กตริกและลอสเทนเจนต์ของคอมโพสิต ณ ความถี่ต่างๆ

ตาราง ข.1 ค่าไดอิเล็กตริกของ SG-BST/polybenzoxazine คอมโพสิต

Materials	Frequency (Hz)				
	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$
30 wt% SG-BST (10 vol%)	7.10	6.93	6.68	6.45	6.34
40 wt% SG-BST (15 vol%)	7.96	7.63	7.28	7.01	6.84
50 wt% SG-BST (20 vol%)	10.09	9.72	9.38	9.10	8.83
60 wt% SG-BST (25 vol%)	12.54	12.08	11.68	11.34	10.99
70 wt% SG-BST (38 vol%)	17.51	16.98	16.43	16.02	15.90
80 wt% SG-BST (48 vol%)	28.03	27.17	27.17	26.50	25.47

ตาราง ข.2 ค่าลอสเทนเจนต์ของ SG-BST/polybenzoxazine คอมโพสิต

Materials	Frequency (Hz)				
	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$
30 wt% SG-BST (8 vol%)	0.0365	0.0319	0.0319	0.0244	0.0341
40 wt% SG-BST (12 vol%)	0.0207	0.0218	0.0233	0.0267	0.0266
50 wt% SG-BST (17 vol%)	0.0166	0.0253	0.0241	0.0219	0.0393
60 wt% SG-BST (22 vol%)	0.0225	0.0230	0.0234	0.0228	0.0273
70 wt% SG-BST (38 vol%)	0.0217	0.0210	0.0200	0.0170	0.0294
80 wt% SG-BST (48 vol%)	0.0362	0.0189	0.0160	0.0171	0.0306

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## การเผยแพร่ผลงานวิจัย

1. Panomsuwan, G., Ishida, H., and **Manuspiya, H.**, (2006, December 10-14) A novel polymer-ceramic nanocomposite for embedded capacitor application. The 5<sup>th</sup> Asian Meeting on Electroceramics, Bangkok, Thailand.
2. Panomsuwan, G., Ishida, H., and **Manuspiya, H.**, (2007, January 16-19) Synthesis of polybenzoxazine and nano-barium titanate for a novel composite. The 2<sup>nd</sup> IEEE Nano/micro Engineered and Molecular Systems 2007, Bangkok, Thailand.
3. Panomsuwan, G., Ishida, H., and **Manuspiya, H.**, (2007, April 13-16) Dielectric properties of barium (strontium) titanate/polybenzoxazine composite with 0-3 connectivity. Material Research Society: Spring 2007, San Francisco, USA.
4. **Manuspiya, H.**, Panomsuwan, G., Ishida, H., and Amar, B., (2007, September 16-20) Microstructure and Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate Derived by Sol-Gel. Materials Science & Technology 2007 Conference and Exhibition, Michigan, USA. **(Invited)**
5. Krueson, N., Ishida, H., and **Manuspiya, H.** (2008, April 6-10) Dielectric Properties of Surface Treated BST Powder-Polybenzoxazine Composite. The 235<sup>th</sup> American Chemical Society Conference, New Orleans, USA.
6. Krueson, N., Laoratanakul, P., Ishida, H., and **Manuspiya, H.** (2008, April 22-25) High Dielectric Composite Material at Multi-Frequency Range. Smartmat-'08 & IWOFM-2, Chiang Mai, Thailand.
7. Krueson, N., Laoratanakul, P., Ishida, H., and **Manuspiya, H.** (2008, April 22-25) High Dielectric Composite Material at Multi-Frequency Range, *Advanced Material Research* (accepted).

## ประวัตินักวิจัยและคณะ

### แบบประวัติส่วนตัวและผลงานทางวิชาการ

ของ ผศ.ดร. หทัยกานต์ มนต์ปิยะ (ชูสุวรรณ)

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 1. ประวัติส่วนตัว

1.1 วัน เดือน ปีเกิด 23 มีนาคม พ.ศ. 2516 สถานที่เกิด จังหวัดตรัง

1.2 อายุ 35 ปี

1.3 การศึกษาระดับอุดมศึกษา

คุณวุฒิ	ปี พ.ศ.ที่จบ	ชื่อสถานศึกษาและประเทศ
1.3.1 Ph.D. (Materials Engineering)	2546	Pennsylvania State University, USA
1.3.2 วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	2540	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประเทศไทย
1.3.3 วท.บ. (วัสดุศาสตร์)	2537	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประเทศไทย

1.4 การศึกษาระดับมัธยมศึกษา

คุณวุฒิ	ปี พ.ศ.ที่จบ	ชื่อสถานศึกษาและประเทศ
1.4.1 มัธยมศึกษาศึกษาตอนปลาย	2533	โรงเรียนสาธิตม.สงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี
1.4.2 มัธยมศึกษาศึกษาตอนต้น	2531	โรงเรียนสาธิตม.สงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

1.5 การศึกษาระดับประถมศึกษา

คุณวุฒิ	ปี พ.ศ.ที่จบ	ชื่อสถานศึกษาและประเทศ
1.5.1 ประถมศึกษาตอนปลาย	2527	โรงเรียนอนุบาลตรัง

## 2. ทุนการศึกษาและรางวัลต่างๆที่ได้รับ

- 2.1 ได้รับทุน Visiting Researcher จาก Materials Research Institute, Pennsylvania State University ในปี พ.ศ. 2547 เพื่อทำการศึกษาวิจัยหลังปริญญาเอก เป็นระยะเวลา 1 ปี
- 2.2 ได้รับทุนรัฐบาล (ทุน ก.พ.) เพื่อศึกษาต่อในระดับปริญญาเอก สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ ณ Pennsylvania State University ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.3 ได้รับรางวัล "Best Student Poster Presentation" of the 101<sup>st</sup> American Ceramic Society Annual Meeting, Indianapolis, USA (1999)
- 2.4 ได้รับทุนการศึกษาและทำวิจัย จากบริษัทปิโตรเคมีแห่งชาติ จำกัด (มหาชน) ในระดับปริญญาโท ณ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2538-40
- 2.5 ได้รับรางวัลนักเรียนดีเด่น จากสำนักงานคณะกรรมการเยาวชนแห่งชาติ ประจำปี พ.ศ. 2526

## 3. ประวัติการรับราชการ

- 3.1 ปัจจุบันดำรงตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ชั้น A4
- 3.2 ได้รับแต่งตั้งให้ดำรงตำแหน่งอาจารย์ เมื่อวันที่ 1 มีนาคม พ.ศ. 2547  
อายุราชการ 4 ปี 2 เดือน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 4. ประวัติงานย้อนหลัง 3 ปี

## 4.1 งานสอน

ระดับ		รายวิชาที่สอน	เปิดสอนภาค/ปีการศึกษา
บัณฑิตศึกษา	6302501	Perspectives in Petrochemical and Polymer Studies	1/2547
	6302602	Physical Chemistry of Polymer	1/2547
	6302623	Introduction to Instrument Analysis "Principles and Practice in SEM"	2/2547
	6302811	Thesis	2/2547
	6302828	Dissertation	2/2547
	6302604	Polymer Processing	2/2547
	6302602	Physical Chemistry of Polymer	1/2548
	6302623	Introduction to Instrument Analysis "Principles and Practice in SEM"	2/2548
	6302709	Advances in Polymer Science	2/2548
	6302604	Polymer Processing	2/2548
	6302811	Thesis	2/2548
	6302828	Dissertation	2/2548
	6301501	Perspectives in Petrochemical and Polymer Studies	1/2549

## 4.2 งานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

## 4.2.1 ชื่อวิชา Thesis รหัสวิชา 6302811 หลักสูตร Polymer Science ปีการศึกษา 2547

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Sarinya Luangsukrerk

ชื่อเรื่อง "Syntheses of Mesoporous Materials from Clay Minerals for the Development of Polypropylene Nanocomposites"

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Siripeth Kaewwata

ชื่อเรื่อง "Nanocomposite of Novel Piezoelectric Polymer"

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Kittimon Jirakittidul

ชื่อเรื่อง "Effect of Omnium Ion Structure on Nanoclay and PP Nanocomposites"

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Atinuch Phandee  
ชื่อเรื่อง “Effect of Surfactant Structure on Nanoclay and PP Reactive Nanocomposites”

#### 4.2.2 ชื่อวิชา Dissertation รหัสวิชา 6302828 หลักสูตร Polymer Science ปีการศึกษา 2547

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Rapee Gosalawit  
ชื่อเรื่อง “Development of New Polymeric Hybrid Membrane for Fuel Cell”

#### 4.2.3 ชื่อวิชา Thesis รหัสวิชา 6302811 หลักสูตร Polymer Science ปีการศึกษา 2548

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Kasinee Prakobna  
ชื่อเรื่อง “Modification of Hybrid Organic-Inorganic Porous Clay Heterostructures for the Application in Entrapping System”
- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Yukhanthorn Varothai  
ชื่อเรื่อง “Active Packaging Based on Ethylene Scavenger PP/Organomodified Clay Nanocomposite”
- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Mr. Sakkarin Tassanawat  
ชื่อเรื่อง “Polypropylene Organoclay Nanocomposites for pH-Sensitive Packaging”
- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Mr. Kittikun Kohpaiboon  
ชื่อเรื่อง “PVDF/BST Piezoelectric Composites”
- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Mr. Gasidit Panomsuwan  
ชื่อเรื่อง “Electrical Properties of Barium Strontium Titanate/Polybenzoxazine Nanocomposites with 0-3 Connectivity”

#### 4.2.4 ชื่อวิชา Dissertation รหัสวิชา 6302828 หลักสูตร Polymer Science ปีการศึกษา 2548

- ชื่อ/นามสกุลนิสิต Ms. Kanthidaporn Wattanakul  
ชื่อเรื่อง “Thermal stability conductive composite for print circuit board”

### 4.3 งานวิจัยและทุนสนับสนุนการวิจัยที่ได้รับ

- #### 4.3.1 เรื่อง “Development of New Polymeric Hybrid Membrane for Fuel Cell at Operating Temperature above 120 °C”

แหล่งทุนสนับสนุน ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

ระยะเวลา 1 ปี (พ.ศ 2547 ถึง พ.ศ 2548)



- 4.3.2 เรื่อง "Organophilic modification of clay minerals for the development of polypropylene nanocomposite fibers and packaging"  
แหล่งทุนสนับสนุน ทุนวิจัยนาโนบูรณาการ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ  
ระยะเวลา 3 ปี (พ.ศ 2547 ถึง พ.ศ 2550)
- 4.3.3 เรื่อง "Nanocomposite of novel piezoelectric polymer"  
แหล่งทุนสนับสนุน ทุนงบประมาณแผ่นดิน  
ระยะเวลา 2 ปี (พ.ศ 2548 ถึง พ.ศ 2550)
- 4.3.4 เรื่อง "PC Product and Process Technology Study"  
แหล่งทุนสนับสนุน บริษัทพีทีที ฟินอล จำกัด  
ระยะเวลา 3 เดือน (ก.ค. 2549 ถึง ก.ย. 2549)
- 4.3.5 เรื่อง "Porous Clay Heterostructures for Wastewater Treatment"  
แหล่งทุนสนับสนุน ทุนวิจัย Asahi Glass Foundation ประจำปี 2549  
ระยะเวลา 1 ปี (พ.ศ 2549 ถึง พ.ศ 2550)
- 4.3.6 เรื่อง "การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของดินเหนียวนาโนแบบมีรูพรุน สังเคราะห์จากแหล่งแร่ธรรมชาติเพื่อการใช้งานในบรรจุภัณฑ์ฉลาดแบบนาโนคอมพอสิต"  
แหล่งทุนสนับสนุน ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่  
สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย  
ระยะเวลา 2 ปี (พ.ศ 2549 ถึง พ.ศ 2551)

#### 4.4 งานบริการทางวิชาการ

- 4.4.1 เป็นวิทยากรในการฝึกอบรมเรื่อง Physical Properties of Polymer ของหลักสูตร Polymers in Paint Technology (หลักสูตรระยะสั้นสำหรับผู้ประกอบการ) บริษัท กระเบื้องกระดาศไทย ปี พ.ศ. 2547
- 4.4.2 เป็นผู้ทรงคุณวุฒิ (ผู้แทนสำรอง) คณะอนุกรรมการพิจารณารับรองห้องปฏิบัติการทดสอบ สาขาปิโตรเลียมและโพลีเมอร์ สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ปี พ.ศ. 2547-ปัจจุบัน

4.4.3 เป็นอาจารย์พิเศษ ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ระดับ	รหัสวิชา	รายวิชาที่สอน	ภาค/ปีการศึกษา
ปริญญาตรี	213332	Transport Phenomena in Materials Processing	2/2547
	213493	Materials Selection and Design	1/2548
	213432	Electrical, Optical, and Magnetic Properties Materials	1/2549

4.4.4 เป็นผู้ทรงคุณวุฒิ ประเมินโครงการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยี เพื่อขอยกเว้นภาษีเงินได้  
นิติบุคคลสำหรับรายจ่ายที่ได้จ่ายไปเพื่อทำการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยี ของ  
สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ปี พ.ศ. 2548-ปัจจุบัน

#### 4.5 งานบริหาร

4.5.1 กรรมการดำเนินงานประจำวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ปี พ.ศ. 2547-ปัจจุบัน

4.5.2 กรรมการดำเนินงานการจัดการประชุมวิชาการนานาชาติ ปี พ.ศ. 2547-ปัจจุบัน

4.5.3 กรรมการดำเนินการสอบสัมภาษณ์นิสิตเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทและเอก ประจำปี  
การศึกษา 2549

4.5.4 กรรมการดำเนินงานกิจการนิสิต ปี พ.ศ. 2549

4.5.5 กรรมการจัดการสอบ “qualifying examination” ปี พ.ศ. 2549

4.5.6 กรรมการบริหารกิจการชุมนุมอาหารประจำอาคารวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมีและ  
สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ ปี พ.ศ. 2549

#### 4.6 งานอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

4.6.1 เป็นอาจารย์ที่ปรึกษานิสิตปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ปีการศึกษา 2547

4.6.2 กรรมการจัดการของเสียจากห้องปฏิบัติการ วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี  
ปี พ.ศ. 2547

4.6.3 กรรมการปรับปรุงหลักสูตร สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปี พ.ศ. 2547

4.6.4 คณะทำงานศูนย์สารสนเทศและห้องสมุด ปี พ.ศ. 2547-2548

4.6.5 คณะทำงานการประชาสัมพันธ์ การทำข่าวและ website ปี พ.ศ. 2547-2548

4.6.6 กรรมการตรวจนับพัสดุคงเหลือ ปี พ.ศ. 2547

4.6.7 กรรมการจัดงานแสดงผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ของนิสิต ประจำปีการศึกษา 2547 และ  
ปีการศึกษา 2548

4.6.8 เป็นอาจารย์ที่ปรึกษานิสิตปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ปีการศึกษา 2548

4.6.9 คณะทำงานจัดทำ Newsletter ปี พ.ศ. 2549

##### 5. ผลงานทางวิชาการ

- (1) Rapee Gosalawit, Suwabun Chirachanchai, **Hathaikarn Manuspiya**, Enrico Traversa, "Krytox-Silica-Nafion® composite membrane: A hybrid system for maintaining proton conductivity in a wide range of operating temperatures", *Catalysis Today*, 118 (2006) 259-265.
- (2) **H. Manuspiya**, R. Guo, A. S. Bhalla, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based Oxide Ceramics and Single Crystals-Investigation of Dielectric Properties", *Ceramics International*, Vol. 30 Issue 7, p2037 (2004).
- (3) Agrawal, S; **Manuspiya, H**; Guo, R; Agrawal, D; Bhalla, A S, "Dielectric tunability of microwave sintered BST:MgO composites," *Ceramic Transactions* , no. 150, pp. 299-306. (2004)
- (4) D. A. Tenne, A. Soukiassian, M. H. Zhu, A. M. Clark, X. X. Xi, **H. Choosuwana**, Qi He, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Raman Study of BaxSr1-xTiO3 Films: Evidence for the Existence of Polar Nanoregions," *Physical Review B*, 67(1), 012302/1-012302/4 (2003).
- (5) D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi, **H. Choosuwana**, Qi He, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Lattice Dynamics in BaxSr1-xTiO3 Single Crystals: A Raman Study," *Physical Review B* 70, 174302 (2004)
- (6) D. A. Tenne, A. Soukiassian, X. X. Xi, **H. Choosuwana**, Qi He, R. Guo, and A. S. Bhalla, "Lattice Dynamics in BaxSr1-xTiO3 thin films studied by Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*. 96, 6597 (2004)
- (7) **H. Choosuwana**, R. Guo, A.S. Bhalla, and U. Balachandran, "Low temperature dielectric behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> solid solutions", *Journal of Applied Physics*, **93**, 2876 (2003).
- (8) **H. Choosuwana**, R. Guo, A.S. Bhalla, and U. Balachandran, "Negative thermal expansion behavior in single crystal and ceramic of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based compositions", *Journal of Applied Physics*, **91**, 5051 (2002).
- (9) **H. Choosuwana**, R. Guo, A.S. Bhalla, and U. Balachandran, "Growth and dielectric behavior of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1-x):xTiO<sub>2</sub> single crystals", *Integrated Ferroelectrics*, **42**, 405-18 (2002).
- (10) Dobal, P. S.; Dixit, A.; Katiyar, R. S.; **Choosuwana, H.**; Guo, R.; Bhalla, A. S., "Micro-Raman scattering in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics", *Journal of Raman Spectroscopy*, **33**, 121 (2002).
- (11) **H. Choosuwana**, R. Guo, A.S. Bhalla, "Dielectric behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.95):0.05TiO<sub>2</sub> ceramic and single crystal", *Materials Letter*, **54**, 269-72 (2002).
- (12) **H. Choosuwana**, R. Guo, A.S. Bhalla, and U. Balachandran, "Growth studies of (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-x):xTiO<sub>2</sub> & (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-x):xSiO<sub>2</sub> single crystals and their dielectric behaviors", *Ferroelectrics*, **262**, 311-19 (2001).
- (13) **H. Choosuwana**, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Dielectric behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1-x):xTiO<sub>2</sub> ceramics, *Ferroelectric Letters*", **27** [1/2], 27-38 (2000).

ผลงานวิชาการอื่น ๆ (เช่น Proceeding ตำรา ฯลฯ)

- (1) **Hathaikarn Manuspiya**, Rathanawan Magaraphan, Rangrong Tassanapayak, Kasinee Prakobna, Porous Clay Heterostructure for Wastewater Treatment, Proceeding of The 15<sup>th</sup> Special CU-af Seminar, 2007, Research Towards a Sustainable Green Planet: Research Paper Granted, July 24, 2007, Bangkok, Thailand
- (2) Kasidit Panomsuwan, Siripetch Kaewwata, Hatsuo Ishida, **Hathaikarn Manuspiya\***, Synthesis of Polybenzoxazine and Nano-Barium Titanate for a Novel Composite, Proceeding of the 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand, page 497-501
- (3) Kasinee Prakobna, Sarinya Luangsukrer, Rathanawan Magaraphan, **Hathaikarn Manuspiya\***, "Effect of pH on the formation of Porous Clay Heterostructures (PCHs) and Hybrid PCHs (HPCHs)", Proceeding of the 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand, page 483-487
- (4) Sakkarin Tassanawat, Atinuch Phandee, Rathanawan Magaraphan, Manit Nithitanakul, **Hathaikarn Manuspiya\***, "pH-Sensitive PP/Clay Nanocomposites for Beverage Smart Packaging", Proceeding of the 2<sup>nd</sup> IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand, page 478-482
- (5) **Hathaikarn Manuspiya\***, Rathanawan Magaraphan, Sarinya Luangsukrek, "Polypropylene/Porous Clay Heterostructure (PCH) Nanocomposite", Proceeding IUPAC-PSK30 (2006) Annual Fall Scientific Meeting, page 540
- (6) **Hathaikarn Manuspiya\***, Hatsuo Ishida, Siripetch Kaewwata, "Nanocomposite of Polybenzoxazine and  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ ", Proceeding IUPAC-PSK30 (2006) Annual Fall Scientific Meeting, page 64
- (7) **H. Choosuan**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Dielectric Relaxation of  $\text{Nb}_2\text{O}_5(0.92)\text{-SiO}_2(0.08)$  Ceramics," Morphotropic Phase Boundary Perovskites, High Strain Piezoelectrics, and Dielectric Ceramics, Ceramic Transactions V. 136, ACerS, Westerville, OH, 355-365 (2003).
- (8) **H. Choosuan**, R. Guo, and A.S. Bhalla, Dielectric properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5(1-x):x\text{TiO}_2$  ceramics, Electronic Ceramic Materials and Devices, Ceramic Transactions V. 106, The American Ceramic Society, Ohio, 163-73 (2000).

การเสนองานวิจัยในที่ประชุมวิชาการนานาชาติ

- (1) **H. Manuspiya\***, G. Panomsuwan, R. Guo, A.S. Bhalla, "Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> single crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth technique and their dielectric properties", Materials Research Society's 2007 Spring Meeting, April 9-13, San Francisco, USA.
- (2) Gasidit Panomsuwan, Hatsuo Ishida, **Hathaikarn Manuspiya**, "Dielectric Properties of Barium (Strontium) Titanate/ Polybenzoxazine Composites with 0-3 Connectivity for Electrical Applications", Materials Research Society's 2007 Spring Meeting, April 9-13, San Francisco, USA.
- (3) Tassanawat, S., Magaraphan, R., Nithitanakul, M., and **Manuspiya, H\***. (2007, April 9-13) "Sensitive-Dye Incorporated PP/Clay Nanocomposites". Materials Research Society's 2007 Spring Meeting, San Francisco, USA.

- (4) Prakobna, K., Magaraphan, R., and **Manuspiya, H\***. (2007, April 9-13) "Modification of Hybrid Organic-Inorganic Porous Clay Heterostructures for the Application in Entrapping System". Materials Research Society's 2007 Spring Meeting, San Francisco, USA.
- (5) Yukhanthorn Varothai, Atinuch Phandee, Manit Nithitanakul, Rathanawan Magaraphan, **Hathaikarn Manuspiya\***, "Organobentonite/Polypropylene Nanocomposite for Packaging Application", 2007 American Physical Society Meeting, March 5-9, 2007, Denver, Colorado, USA
- (6) Prakobna, K., Luangsukrerk, S., Magaraphan, R., and **Manuspiya, H\***. (2007, January 9-11) "Effect of pH on the Formation of Porous Clay Heterostructures (PCHs) and Hybrid PCHs (HPCHs)", the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand
- (7) Tassanawat, S., Magaraphan, R., Nithitanakul, M., and **Manuspiya, H\***. (2007, January 13-16), "pH-Sensitive PP/Clay Nanocomposites for Beverage Smart Packaging", the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand
- (8) Kasidit Panomsuwan, Siripetch Kaewwata, Hatsuo Ishida, **Hathaikarn Manuspiya\***, Synthesis of Polybenzoxazine and Nano-Barium Titanate for a Novel Composite, the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, January 16-19, 2007, Bangkok, Thailand
- (9) Gasidit Panomsuwan, Siripetch Kaewwata, Hatsuo Ishida, **Hathaikarn Manuspiya**, "A novel polymer-ceramic nanocomposites for embedded capacitor application", 5th Asian Meeting on Electroceramics, Bangkok, Thailand, December 10-14, 2006
- (10) Kittikhun Kohpaiboon and **Hathaikarn Manuspiya**, "0-3 Connectivity of PVDF/BST Piezoelectric composite", 5th Asian Meeting on Electroceramics, Bangkok, Thailand, December 10-14, 2006
- (11) Siripetch Kaewwata, Hatsuo Ishida, **Hathaikarn Manuspiya**, "Nanocomposite of Polybenzoxazine and (Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>" the IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging Technology commemorating the 30th Anniversary of the Polymer Society of Korea, at BEXCO, Busan, Korea, October 10-14, 2005
- (12) Sarinya Luangsukrerk, Rathanawan Magaraphan, **Hathaikarn Manuspiya\***, "Polypropylene/Porous Clay Heterostructure (PCH) Nanocomposites" the IUPAC International Symposium on Advanced Polymers for Emerging Technology commemorating the 30th Anniversary of the Polymer Society of Korea, at BEXCO, Busan, Korea, October 10-14, 2005
- (13) **Hathaikarn Manuspiya**, Siripetch Kaewwata, Hatsuo Ishida, "Dielectric Behaviors of a Novel Polymer Nanocomposite" 1<sup>st</sup> European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, August 27-31, 2006
- (14) **H. Manuspiya**, R. Guo, A. S. Bhalla, "Influence of nanoscale distribution of Magneli's phases on the dielectric properties of niobate oxides" the 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies and International Union of Materials Research Societies 9<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (ICMAT 2005 & IUMRS-ICAM 2005) at the Suntec Singapore International Convention and Exhibition Centre (SICEC), Singapore, July 3-8, 2005

- (15) **H. Manuspiya**, R. Guo, A. S. Bhalla, "Nano-size polar cluster effect in dielectric dispersion of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  solid solutions", International Conference on Smart Materials: Smart/Intelligent Materials and Nanotechnology 2004, Chiang Mai, Thailand, December 1-3, 2004
- (16) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based oxide ceramics and single crystals-investigation of dielectric properties", International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT2003 & IUMRS - ICA2003, Dec. 7-12, 2003 at the Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre, SINGAPORE
- (17) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Polar cluster investigation in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> single crystal", 105<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 105<sup>th</sup> Annual Meeting, April 27-30, 2003, Nashville, TN, USA
- (18) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Dielectric Relaxation & Thermal Expansion of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based Solid Solutions", Electronics Division Meeting, Jan 23-25, 2003, Cocobeach, Florida, USA
- (19) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Low Temperature Dielectric Behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based Solid Solutions", 104<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 104<sup>th</sup> Annual Meeting, April 28-May 1, 2002, St. Louis, Missouri, USA
- (20) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Interesting Dielectric Behavior of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Solid Solution System", 104<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 104<sup>th</sup> Annual Meeting, April 28-May 1, 2002, St. Louis, Missouri, USA
- (21) **H. Choosuwana**, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Novel Negative Thermal Expansion Materials", 17<sup>th</sup> Annual Graduate Exhibition, Mar. 28, 2002, Pennsylvania State University, University Park, USA
- (22) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Oxygen Stoichiometry Effect on Dielectric Behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based Compositions Single Crystals", 103<sup>rd</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 103<sup>rd</sup> Annual Meeting, April 22-25, 2001, Indianapolis, Indiana, USA
- (23) **H. Choosuwana**, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Growth Studies of (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-X):XTiO<sub>2</sub> & (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-X):XSiO<sub>2</sub> Single crystals and Their Dielectric Behaviors", Electronics Division Fall Meeting, at Clemson University, Oct. 8-11, 2000, South Carolina, USA
- (24) **H. Choosuwana**, R. Guo, A. S. Bhalla, and U. Balachandran, "Growth Studies of (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-X):XTiO<sub>2</sub> & (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(1-X):XSiO<sub>2</sub> Single crystals and Their Dielectric Behaviors", Asian Meetings on Ferroelectrics (AMF-III), Dec. 12-15, 2000, Hong Kong, CHINA
- (25) **H. Choosuwana**, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Influence of processing to the dielectric behaviors of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.95):0.05TiO<sub>2</sub>", 102<sup>nd</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 102<sup>nd</sup> Annual Meeting, April 30-May 3, 2000, St. Louis, Missouri, USA
- (26) **H. Choosuwana**, R. Guo, and A.S. Bhalla, "Dielectric properties of (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (1-x):xTiO<sub>2</sub> ceramic", 101<sup>st</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society, ACerS 101<sup>st</sup> Annual Meetings, Apr. 25-28, 1999, Indianapolis, IN, USA

สัญญาเลขที่ GRB\_๔๗\_๕๐\_๖๓\_๐๔

โครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมนาโนคอมพอสิตของเพียโซอิเล็กทริกฟิลิเมอร์ชนิดใหม่  
รายงานการรับจ่ายเงิน

	ประมาณการ	งบที่เกิดขึ้นจริง
<b>รายได้</b>		
เงินอุดหนุนงบประมาณแผ่นดิน	284,000.00	284,000.00
รวมรายได้	<u>284,000.00</u>	<u>284,000.00</u>
<b>รายจ่าย</b>		
หมวดค่าจ้างชั่วคราว	76,320.00	76,320.00
หมวดค่าตอบแทน	81,000.00	81,000.00
หมวดค่าใช้สอย	46,680.00	37,428.43
หมวดค่าวัสดุ	80,000.00	89,251.57
หมวดค่าครุภัณฑ์	0	0
รวมรายจ่าย	<u>284,000.00</u>	<u>284,000.00</u>

รายรับสูงกว่ารายจ่าย นำส่งส่วนการคลังจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (เอกสารแนบ)	0	บาท
ดอกเบี้ย	0	บาท
รวมจำนวนเงินที่นำส่งส่วนการคลังทั้งสิ้น	0	บาท

ขอรับรองว่ารายงานการรับ-จ่ายเงินข้างต้นเป็นความจริงทุกประการ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
.....  
( ผศ.ดร. นัยกนต์ มณีทวีป )  
.....

(หัวหน้าโครงการวิจัย)

..... 30 ..... / ..... มี.ค. .... / ..... ๒5๕1 .....

# Synthesis of Polybenzoxazine and Nano-Barium Titanate for a Novel Composite

Gasidit Panomsuwan<sup>1</sup>, Siripetch Kaewwata<sup>1</sup>, Hathaikarn Manuspiya<sup>1\*</sup>, and Hatsuo Ishida<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand

<sup>2</sup>Department of Macromolecular Science, Case Western University, USA

**Abstract**— Polymer-ceramic composites are suitable materials for low temperature fabrication of embedded capacitor technology. Dielectric properties of composites can be improved by adding amount of high dielectric constant ceramic powders (i.e. barium titanate). In this study, the composites with 0-3 connectivity were fabricated from barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) ceramic powders and polybenzoxazine as a polymer matrix. It was found that the dielectric constants of composites at frequency range of 1 kHz – 10 MHz increase with increasing the amount of  $\text{BaTiO}_3$ , and shows low frequency dependence. By adding 70wt% of  $\text{BaTiO}_3$ , the dielectric constant at 10 MHz significantly increased from 3.56 of pure polybenzoxazine to 13.2 at room temperature. Dielectric losses of these composites are less than 0.016. Subsequently, Yamada's model with a shape parameter about 5.2 was proposed to describe the dielectric behavior of  $\text{BaTiO}_3$ /polybenzoxazine composites.

**Keywords**- Barium titanate; polybenzoxazine; composite; and dielectric properties

## I. INTRODUCTION

Recently, embedded capacitor technologies play important role for miniaturization products because they have major benefits over traditional discrete capacitors including better electrical performance, higher reliability, small size, and improved designed options. Importance requirements for embedded capacitors materials include high dielectric constant, low capacitance tolerance, good processability, and low cost. [1-2]. The material for embedded capacitors should be processed at low processing temperature, tough and flexible in order to compatible with the printed circuit board (PCB) manufacturing process. Polymer has generally low dielectric constant and it is difficult for them to meet the capacitor requirements. On the other hand, ceramics have high dielectric constant but require high processing temperatures [3].

Polymer-ceramic composites are one of the great interest and the candidate materials for embedded capacitor materials because they combine the processability of polymers with high dielectric constant of ceramics, resulting in low processing temperature and cost [4]. Among the composites studied so far, the simplest type is 0-3 connectivity, consisting of a three-dimensionally connected polymer matrix loaded with ceramic particles. This type of connectivity is easy to fabricate and suitable for mass production [5]. However, dielectric properties are dominated by properties of matrix material. In polymer-ceramic composites, polymer matrix possesses lower dielectric constant in comparison to ceramic

powder. The dielectric properties of composites are strongly influenced by the ceramic phase, including content, particle, and distribution. In addition, it can be also affected by porosity and filler distribution. In the same way, the necessary amount of filler should be enough more than 30% in volume in order to change the dielectric of the composites. However, these high amounts of filler may make composite processing more difficult [6].

In this study, polybenzoxazine thermosetting resins were used as polymer matrix because they were found to possess several outstanding properties such as near-zero shrinkage after curing, high thermal stability, and flexibility in molecular design. From these advantages, they were suitable to use as polymer matrix in composites [7]. For barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) powders preparation, sol-gel method presents some particular advantage in obtaining the powder with high impurity and homogeneous, through a lower temperature process, avoiding contamination of materials [8].  $\text{BaTiO}_3$ , a perovskite-type electro-ceramic material, has been much studied and utilized due to high dielectric constant and low dielectric loss. The wide range of applications of  $\text{BaTiO}_3$  includes capacitors in electric circuits, tunable phase shifter, piezoelectric actuators, nonlinear resistor and transducers.

Until now,  $\text{BaTiO}_3$ /polybenzoxazine composites were not studied for their dielectric properties. In this study, we have measured the dielectric properties of these composites as a function of  $\text{BaTiO}_3$  volume fraction and frequency. To explain and predict the effect of  $\text{BaTiO}_3$  content on the dielectric properties of composites, Yamada's model which considers the composite composed of ceramic particle dispersed in continuous matrix have been proposed to compare with experimental data [9].

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Benzoxazine Preparation

The synthesis of benzoxazine is based on the reaction of phenol, paraformaldehyde, and ethylenediamine at the molar ratio of 2:4:1 respectively. Solution of paraformaldehyde and ethylenediamine in chloroform was stirred for 30 min in ice bath. Phenol chloroform solution was then added and stirred for 30 min. The mixture was refluxed at temperature of 60°C for 1 hr followed by evaporating chloroform out. High yellow viscous solution was obtained, and dissolved it in diethyl ether. The ether solution was washed with 2N NaOH solution in separatory funnel. The ether was removed with a rotary

\*Authors are with the Petroleum and Petrochemical College Chulalongkorn University, Soi Chulalongkorn 12, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand (Tel (662)2184134; Fax (662)2154459; email: hathaikarn.m@chula.ac.th)

<sup>2</sup>H. Ishida is with the Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 44106, USA (e-mail: hxi@po.cwru.edu)



evaporator, and the solid products were washed by cool methanol to obtain white benzoxazine powders. The polybenzoxazine (PBZZ) are polymerized by ring opening polymerization and initiated by heat, as shown in Fig. 1.

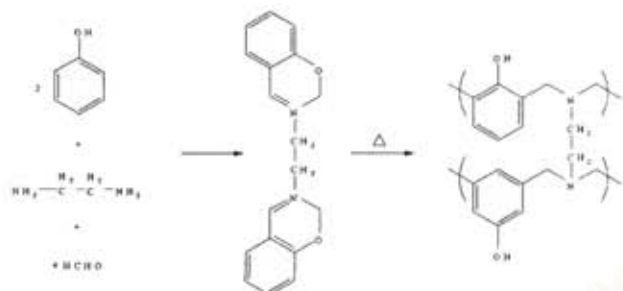


Figure 1. Synthesis and ring opening polymerization of polybenzoxazine.

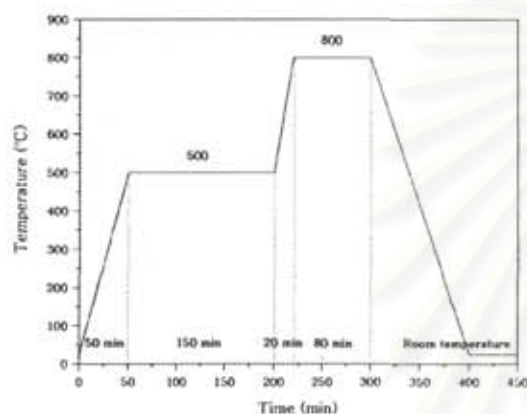


Figure 2. Two-step thermal decomposition method of BaTiO<sub>3</sub> preparation.

### B. Nano-BariumTitanate Preparation

The Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nanosize powders were prepared by using sol-gel process. Stoichiometric weight of Barium acetate [Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Labchem], and titanium (iv)-n-butoxide [Ti(O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich] were used as starting materials for sol-gel process. Barium acetate was dissolved in acetic acid in the presence of methanol with stirring, then the equimolar amount of titanium (iv) n-butoxide was added into the mixture under vigorous stirring. The clear solution was relatively stable and became a gel in a few days. The gel was calcined by using 2-step thermal decomposition, as shown in Fig. 2, in order to decompose the solvent and crystallize the barium titanate.

### C. Composite Fabrication

The required amount of BaTiO<sub>3</sub> powders were mixed with tetrahydrofuran (THF) to obtain BaTiO<sub>3</sub>/THF slurry. The proper amount of benzoxazine was dissolved in THF solution. The amount of BaTiO<sub>3</sub> powders and benzoxazine were varied at the ratio of 30:70, 50:50, and 70:30 by weight. Benzoxazine solution was then slowly added into stirring BaTiO<sub>3</sub>/THF slurry and stirred for 60 min. This mixing solution was subjected to ultrasonic agitation for to disperse and break

agglomerated BaTiO<sub>3</sub> powders, followed by stirred for 30 min to get well dispersed slurry. THF was removed by rotary evaporator and the remaining benzoxazine/BaTiO<sub>3</sub> was dried in vacuum oven to completely remove the solvent. The composite specimens were prepared by compression molding, and cured at 120, 140, 160°C for 30 min, then for further 1 h at 180°C under pressure of 10 metric tones. The disk shape composite specimens of 22 mm diameter and 2 mm diameter were fabricated, and used for further measurements and characterizations.

### D. Characterization

Fourier transforms infrared spectra (FTIR) of benzoxazine were obtained using a Nicolet NEXUS 670 system. Thermo gravimetric analysis (TGA) was performed using a TG-DTA Pyris Diamond (Perkin Elmer). The mass change with increasing temperature was monitored and recorded from 50°C to 900°C with a heating rate of 10°C/min under N<sub>2</sub> flow. The density of polybenzoxazine, BaTiO<sub>3</sub> powders, and composites were measured with a pycnometer. Crystallinity and perovskite structure of the BaTiO<sub>3</sub> powders were analyzed using X-ray diffraction (XRD, Rigaku, model Dmax 2002). Particle size of barium titanate was measured by a transmission electron microscope TEM 100 keV (JEOL, model MJEM-1230). The distribution of ceramic powders in composites was observed using scanning electron microscope (SEM; JSM-5200, JEOL). Finally, for dielectric measurement, the specimens were coated with gold sputtering as electrodes. The dielectric properties of composites were measured using Hewlett-Packard 4194A impedance/gain phase analyzer. The measurements were performed at room temperature with a frequency range of 1 kHz – 10 MHz. The dielectric constant of composites was calculated from the capacitance by using the following equation:

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

where  $C$  is the capacitance (F),  $\epsilon_0$  the free space dielectric constant value ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$  the capacitor area (m<sup>2</sup>), and  $d$  the thickness of specimens.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Material Characterization

The structure of the benzoxazine was examined by FTIR. The FTIR spectrums of benzoxazine are shown in Fig. 3. The bands that appear in the frequency region 1550-1400 cm<sup>-1</sup> are due to the substituted benzene ring. The bands in the region 1240-1210 cm<sup>-1</sup> and 1040-1020 cm<sup>-1</sup> correspond to the asymmetric and symmetric C-O-C stretching modes. The region of 1150-1050 cm<sup>-1</sup> is due to the C-N-C asymmetric stretching, while the symmetric stretching mode appears at 800-720 cm<sup>-1</sup>. Additionally, the characteristic absorption assigned to out of plane bending vibrations of C-H at 920 cm<sup>-1</sup> was observed, indicating the benzoxazine ring formation [7].

X-ray diffraction was used to structurally characterize the crystallization of BaTiO<sub>3</sub> powders, as shown in Fig. 4. All

characteristic peaks correspond to the tetragonal phase of perovskite structure at room temperature. The particle size of BaTiO<sub>3</sub> after calcining was shown by TEM image in Fig.5. It shows that particle size of BaTiO<sub>3</sub> is in the range of 50-80 nm.

### B. Composite Characterization

The decomposition temperature of composites was summarized in Table I. TGA thermogram of polybenzoxazine and composites are shown in Fig. 6. The decomposition temperature ( $T_D$ ) is defined as the temperature with 5% of weight loss when subjected to TGA test in nitrogen [4]. The polybenzoxazine starts decomposing at around 250°C. The decomposition temperature of composites is higher than polybenzoxazine and increases with increasing the amount of BaTiO<sub>3</sub> content.

The compositions of the composites were also confirmed by considering residual weight of each composite. The residual weight increases with increasing the amount of BaTiO<sub>3</sub> content because BaTiO<sub>3</sub> powders do not decompose at low

TABLE I. Properties of composite at various BaTiO<sub>3</sub> content.

Materials	Decomposition temperature $T_D$ (°C)
Polybenzoxazine (PBZZ)	253
PBZZ/BaTiO <sub>3</sub> 30wt.% (9 vol.%)	263
PBZZ/BaTiO <sub>3</sub> 50wt.% (18 vol.%)	288
PBZZ/BaTiO <sub>3</sub> 70wt.% (34 vol.%)	337



Figure 5. TEM image of BaTiO<sub>3</sub> particles.

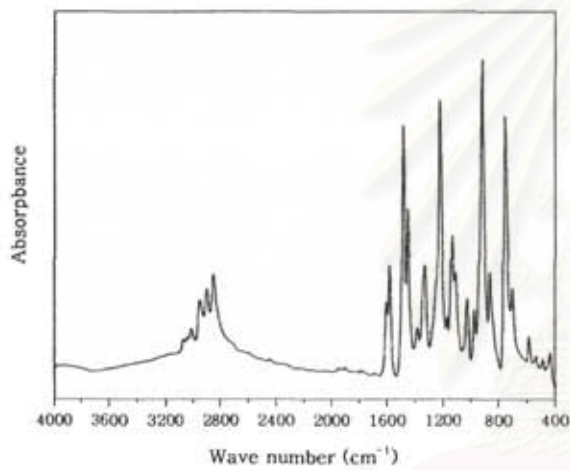


Figure 3. FTIR spectra of benzoxazine.

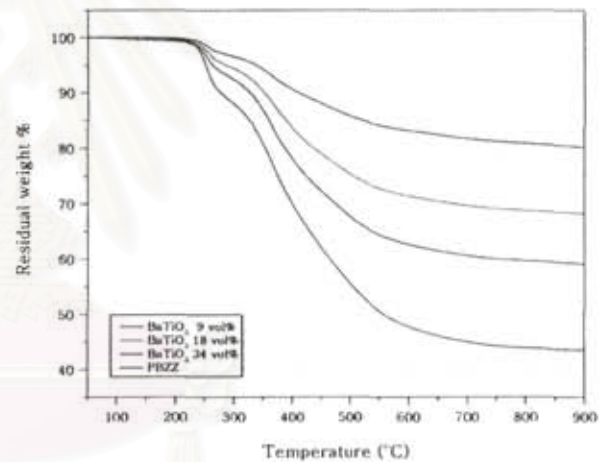


Figure 6. TGA curve of composites at different BaTiO<sub>3</sub> volume fraction.

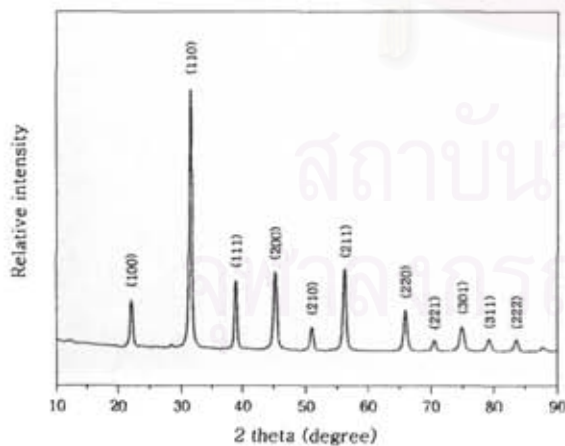


Figure 4. XRD pattern of BaTiO<sub>3</sub> at room temperature.

temperature. The filling of BaTiO<sub>3</sub> powders improved the thermal stability obviously. The increase in decomposition temperature was attributed to the enhancement of interaction between the polybenzoxazine matrix and the BaTiO<sub>3</sub> powders, which limited the movement of polybenzoxazine.

The distribution of different BaTiO<sub>3</sub> powders weight% in the PBZZ matrix are shown in Fig. 7 (a)-(c). The white and gray colors represent the BaTiO<sub>3</sub> powders and PBZZ matrix, respectively. At 30 and 50wt% of BaTiO<sub>3</sub> content, it shows that the BaTiO<sub>3</sub> distribution is homogeneous with small trail of agglomeration and pores. Additionally, it can be observed that BaTiO<sub>3</sub> particle tend to form larger agglomeration at 70wt% of BaTiO<sub>3</sub>, which may occur due to ceramic powders easily forms agglomerates by van der waals force.

### C. Dielectric Measurement

Fig. 8 displays the variation of the dielectric constant of composites with frequencies. The dielectric constants of composites increase with increasing BaTiO<sub>3</sub> loading, and slightly decrease with increasing frequency. It is believed that a decrease in the dipolar polarization of the matrix and the accumulation of charges at the interface between ceramic particles and polymer results in a large scale field distortion [6, 10]. It can be concluded that the PBZZ/BaTiO<sub>3</sub> composites show low frequency dependence. The dielectric loss is an im-

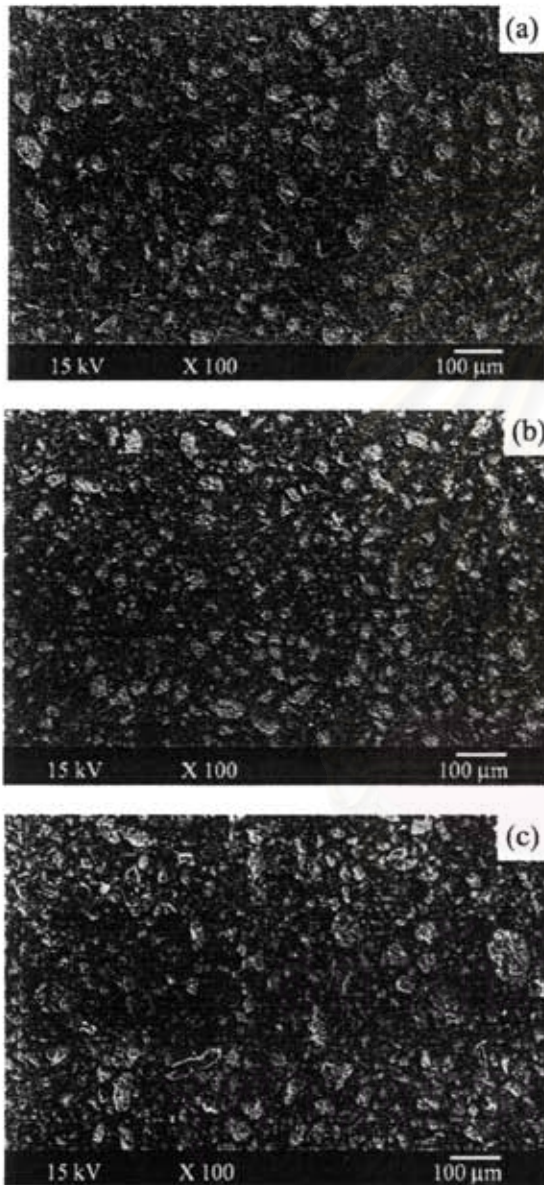


Figure 7. SEM image of composites with BaTiO<sub>3</sub> content; (a) 30wt%, (b) 50wt%, and (c) 70wt%.

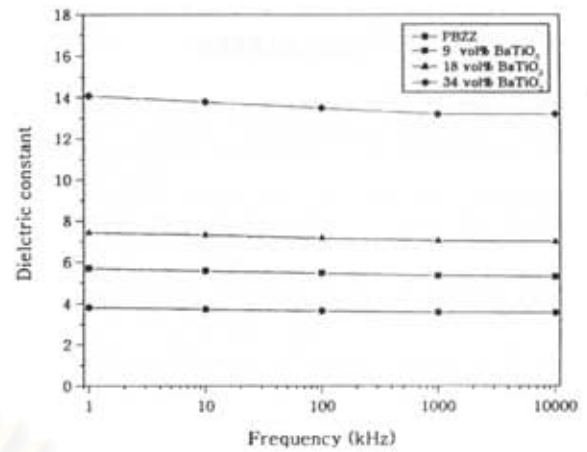


Figure 8. Variation of dielectric constant values with frequency.

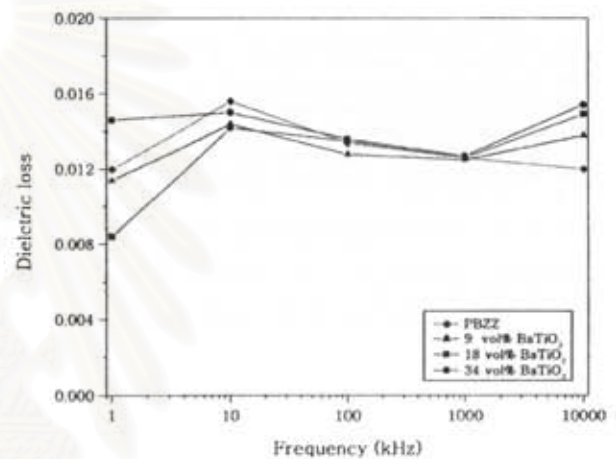


Figure 9. Variation of dielectric loss values with frequency.

portant parameter for making capacitors. Ideally, the dielectric loss should be as low as possible in a capacitor. The dielectric loss of these composites at various frequencies and BaTiO<sub>3</sub> vol% were shown in Fig 9. The dielectric loss of polybenzoxazine and all composites are less than 0.016.

In the past, there have been many efforts to develop model for 0-3 composites [5]. From experimental data fitting, it was found that the expression developed by Yamada *et al.* can fit well with the experimental data and shown as solid curve in Fig. 10. The dielectric constants of the composites were calculated by using following equation:

$$\epsilon = \epsilon_p \left[ 1 + \frac{\eta\phi(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\eta\epsilon_p + (\epsilon_c - \epsilon_p)(1 + \phi)} \right] \quad (2)$$

where  $\epsilon$  is the dielectric constant of the composites,  $\epsilon_p$  and  $\epsilon_c$  are the dielectric constants of polymer matrix and the ceramic filler, respectively,  $\phi$  is the volume fraction of ceramic and  $\eta$

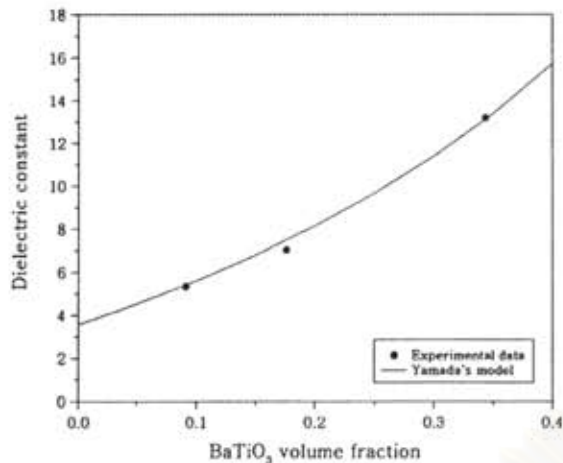


Figure 10. Plot of Yamada's model and measured dielectric constant for different BaTiO<sub>3</sub> volume fraction at room temperature and 1 MHz.

is a shape parameter. For the calculation,  $\epsilon_p$  and  $\epsilon_c$  at room temperature is 3.58 and 1420 respectively, which is measured at 1 MHz. The value of  $\eta$  obtained from the fitting Equation (2) is 5.25, which demands an ellipsoid axis ratio of 1.75. It can be seen that the experimental data agree quite well with the theoretical calculation based on Yamada's model. The good agreement between the theoretical prediction and the experimental data indicate that the composites have a good 0-3 connectivity and homogeneity.

#### IV. CONCLUSION

The BaTiO<sub>3</sub>/polybenzoxazine composites with 0-3 connectivity were fabricated. The BaTiO<sub>3</sub> powders were derived by sol-gel process yielding nano size particles dispersed in polybenzoxazine matrix; however, large of agglomeration were found in composites at high BaTiO<sub>3</sub> content (70 wt%). It was found that increasing the amount of ceramic powders in composites can increase the dielectric constant of composites. Also, the thermal stability of the composites can be improved by adding ceramic powders. These composites have nearly stable dielectric constants in the frequency range of 1 kHz – 10 MHz, which indicate low frequency dependence of the composites. For theoretical prediction, the dielectric results can be well fitted by Yamada's model, indicating the composites have a good 0-3 connectivity and homogeneity.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Dr. Pitak Laoratanakul and MTEC staffs for useful assistance and instrument for characterizations. Also, it was achieved thanks to research grants from the Government Research Budget Year 2005 and Petroleum and Petrochemical Technology (PPT) Consortium.

#### REFERENCES

- [1] S. D. Cho, J. Y. Lee, J. G. Hyun, and K. W. Paik, "Study of epoxy/BaTiO<sub>3</sub> composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate application," *Material Science and Engineering B*, vol. 110, pp. 223-239, 2004.
- [2] Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, and C. P. Wong, "Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, pp. 1084-1090, 2002.
- [3] N. G. Devaraju, E. S. Kim, and B. I. Lee, "The synthesis and dielectric study of BaTiO<sub>3</sub>/polyimide nanocomposite films," *Microelectronic Engineering*, vol. 82, pp. 71-83, 2005.
- [4] M. Kakimoto, A. Takahashi, T. Tsurumi, J. Hao, L. Li, R. Kikuchi, T. Oono, and S. Yamada, "polymer-ceramic nanocomposites based on new concept for embedded capacitor," *Material Science and Engineering B*, vol.132, pp.74-78, 2006.
- [5] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, "Inorganic Ceramic/polymer Ferroelectric Composite Electrets," *IEEE Transaction on Dielectric and Electrical Insulation*, vol 3(5), pp 706-734, 1996.
- [6] L. Ramajo, M. Reboredo, and M. Castro, "Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO<sub>3</sub> particle," *Composites: Part A*, vol. 36, pp. 1267-1274, 2005.
- [7] S. B. Shen and H. Ishida, "Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazine," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, pp. 3257-3268, 1999.
- [8] W. Yang, A. Chang, and B. Yang, "Preparation of barium strontium titanate ceramic by sol-gel method and microwave sintering," *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 10 (6), pp. 303-309, 2003.
- [9] T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, "Piezoelectricity of a high - content lead zirconate titanate/polymer composite," *Journal of Applied Physics*, vol. 53(6), pp. 4328-4332, 1982.
- [10] G. C. Psarras, E. Manolakaki, and G. M. Tsangaris, "Electrical relaxation in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles," *Composite: Part A*, vol. 33, pp. 375-384, 2002.

# High Dielectric Composite Material at Multi-Frequency Range

N. Krueson<sup>a</sup>, H. Manuspiya\*<sup>a</sup>, P. Laoratanakul<sup>b</sup> and H. Ishida<sup>c</sup>

<sup>a</sup>The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

<sup>b</sup>National Metal and Materials Technology Center, Phatumtani, Thailand

<sup>c</sup>Department of Macromolecular Science, Case Western University, USA

\*hathaikarn.m@chula.ac.th

**Keywords:** polybenzoxazine-barium strontium titanate composite, surface modification, dielectric properties

**Abstract.** This research proposed a novel nano barium strontium titanate (BST) powder-polybenzoxazine (PBZ) composite as a new dielectric material. In this work, the dielectric properties of a surface treated BST powder-polybenzoxazine composite were studied. The surface of the BST powders were modified by using three different chemicals: 3-aminopropyl-trimethoxysilane, benzoxazine monomer and phthalocyanine. The distribution of the BST powders in the polybenzoxazine matrix was observed by SEM. The dielectric constants of the composites with a function of frequency (1 kHz–10 MHz) were investigated by Hewlett- Packard 4194A. It was found that the composites with modified BST powders showed good distribution in the polybenzoxazine matrix, and the dielectric constants were also more enhanced than those with untreated BST powders. In comparisons among the three modification methods, the composite with the silane coupling modified BST powder showed significantly in dielectric constant improvement while the composite with the benzoxazine and phthalocyanine modified BST powders displayed lower dielectric loss due to the modified powder dispersed well in the polybenzoxazine matrix.

## Introduction

Polymer-ceramic composites are candidate dielectric material in embedded capacitor application because they combine the processability of polymers with high dielectric constant of ceramics, resulting in low processing temperature and operating cost [1]. Previous study was proposed a novel Polybenzoxazine -BST with 0-3 connectivity as a new dielectric material. The results from this work show that the dielectric constant of the composite can be enhanced much higher than that of pure polybenzoxazine. But the composite still has high dielectric loss for using at high frequency. However, it was reported that the uniform distribution of ceramic filler is one of the important factors that strongly affect the dielectric properties in 0-3 polymer-ceramic composites [2]. Thus the surface modification of ceramic fillers was interested as the method to improve the dielectric properties in PBZ-BST composites in this research.

## Experimental

### *A. Preparation of Benzoxazine Monomer*

The synthesis of aniline based benzoxazine monomer is based on the reaction of bisphenol A, paraformaldehyde, and aniline at the molar ratio of 1:4:2 by solventless method. The starting materials were mixed together without solvent at temperature of 100°C for 30 min. Then the product with high yellow viscous liquid was obtained. This viscous product was dissolved in chloroform and washed sequentially with 0.1 N NaOH and water for three times and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The chloroform was then removed with a rotary evaporator and the solid products were washed by cool methyl alcohol at least three times to obtain white powder benzoxazine monomer.

### B. Preparation of Barium strontium titanate by Sol-Gel process

Barium strontium titanate ( $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ ) was prepared by dissolving 0.3 mole of barium acetate and 0.7 mole of strontium acetate separately in acetic acid, followed by the addition of methanol to each one. The solutions were then mixed and stirred to obtain a clear solution. Then an equimolar amount of titanium (iv) n-butoxide was added into this mixture under vigorous stirring. When the solution became a gel, it was calcined by using 2-step thermal decomposition, as shown in Figure 1, to decompose the solvent and crystallize  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  powders.

### C. Surface modification of BST powders

#### 1.) Surface modification by silane coupling

3-aminopropyl-trimethoxysilane (1 g) was dissolved in water/ethanol (5ml/95ml) and the solution was then mixed with BST powder (40 g). This suspension was ultrasonicated at room temperature for 10 min and stirred at 70°C for 1 h. The treated suspension was centrifuged and subsequently washed by ethanol and dried in a vacuum oven at 50°C. Finally, the coupling agent modified BST particles were obtained.

#### 2.) Surface modification by benzoxazine monomer

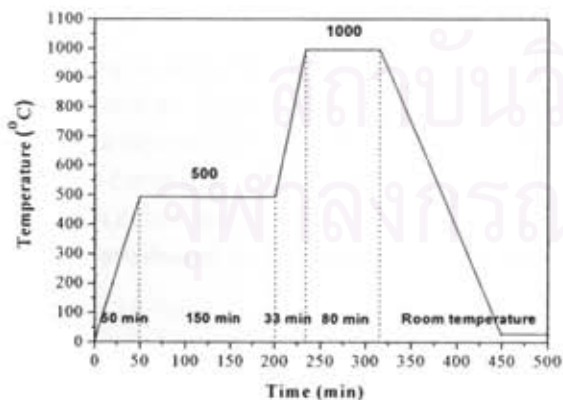
In this method the various thicknesses of benzoxazine coating on BST powders were obtained by varying the benzoxazine solution concentration at 1wt%, 3wt%, and 5wt% in THF. The solution was slowly added dropwise to stirring BST particle/THF slurry. Then the mixture was stirred for 1 hr and evaporated THF out at about 70 °C. Lastly, treated BST was dried in a vacuum oven overnight in order to remove residual solvent.

#### 3.) Surface modification by phthalocyanine

0.1 wt% of phthalocyanine powder was dissolved in DMAc solvent then added the solution into stirring BST particle/DMAc slurry. The mixture was then stirred for 1 hr and evaporated DMAc out at 200°C. After that the residual solvent was removed again by drying in a vacuum oven overnight.

### D. Composite Preparation

Due to the much difference between the density of aniline based benzoxazine monomer and BST powder, the monomer and BST powder with 30wt%, 50wt% and 80wt% were firstly mixed together by melt mixing method to prevent the separation between two phases after fabrication step. Then the mixtures were fabricated as the composite specimens with the thickness of 1.5 mm and 15 mm in diameter by compression molding with the curing conditions given in Table 1.



**Figure 1** Temperature program for the 2-step thermal decomposition of sol-gel BST.

**Table 1** Curing profile for compression molding process

Temperature (°C)	Time (min)	Applied load (0.25 ton)
120	15	-
140	15	-
160	15	-
180	30	+
200	30	+
230	60	+

## Results and Discussion

### A. Composite with Unmodified BST Powders

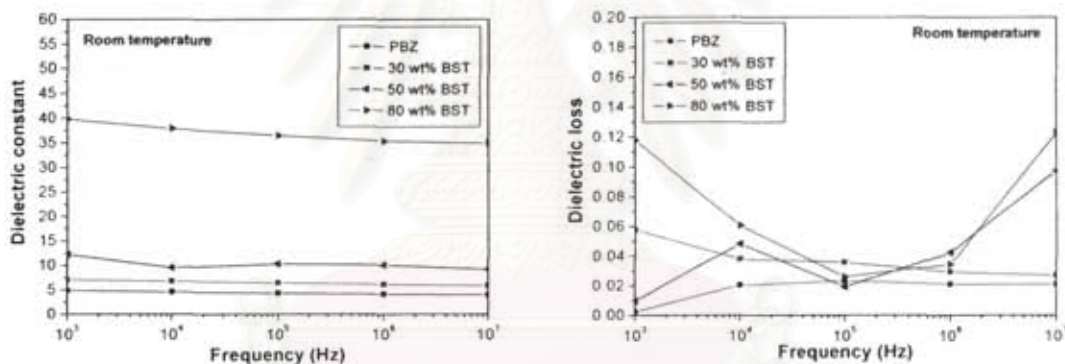
#### 1.) BST Powders Distribution



**Figure 2** SEM micrographs of the composites with (a) 30 wt%, (b) 50 wt%, and (c) 80 wt% of BST

Figure 2 (a)-(c) examines that the BST powders distribution was not uniform even in the lowest content of BST fillers (30 wt %) and the agglomeration and pores (represent by black color) tended to form when the filler loading volume increased. However, the agglomeration of BST is formed by the high surface energy of the sol-gel BST nanoparticles.

#### 2.) Dielectric Properties



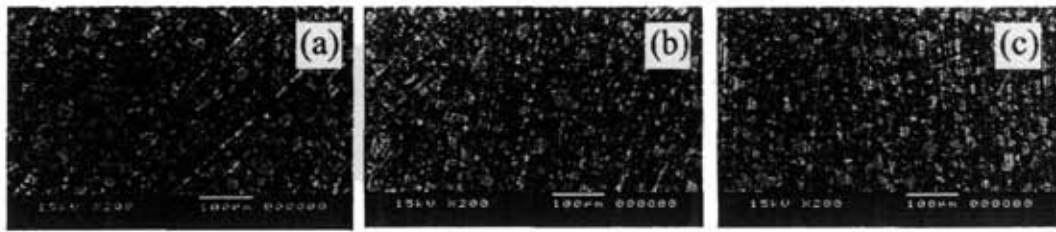
**Figure 3** Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss for the composites at various BST contents.

From Figure 3, it can be seen that at the same frequency, the composite dielectric constants increased with the volume fraction of the BST ceramic powders. Because at higher ceramic filler loading volume, the ceramics come closer then the dipole-dipole interaction increase and contribute to higher dielectric constant. However, the loss tangents of all composites are higher than pure polybenzoxazine and tend to increase at higher ceramic content. The increasing of the loss tangent value was attributed to the formation of porosity in the specimens.

### B. Composite with Modified BST Powders

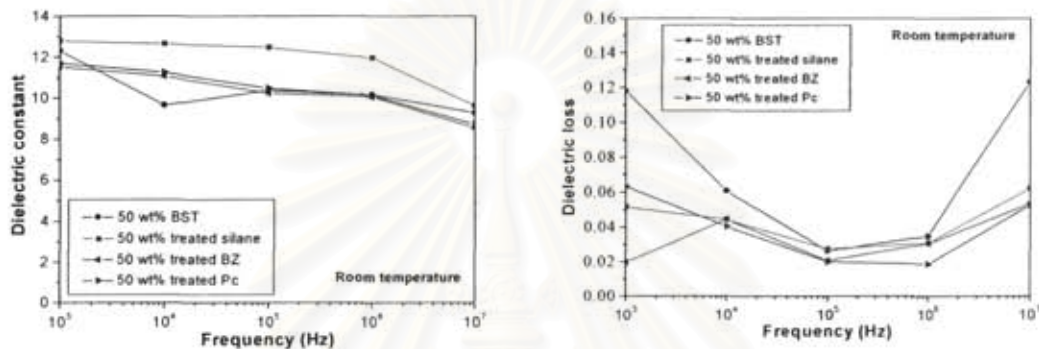
#### 1.) Effect of Surface Modification on BST Distribution

Figure 4 (a)-(f) reveals that the dispersion of the modified BST powders was improved comparing with the unmodified powders and the composites with phthalocyanine and benzoxazine monomer modification showed better BST dispersion than the silane coupling method. Because the molecules of phthalocyanine and benzoxazine monomer are composed of the aromatic rings which are bulky group due to this way they could prevent the agglomeration of BST particles.



**Figure 4** SEM micrographs of the composites with 50 wt% BST modified with (a) silane coupling agent, (b) BZ monomer and (c) phthalocyanine.

## 2.) Effect of Surface Modification on Dielectric Properties of Composite



**Figure 5** Frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss for the composites at 50 wt% BST with different surface modification methods.

Figure 5 shows that the silane coupling modification can significantly increase in the dielectric constant of composites. Because silane able to form chemical bond on the BST surface comparing with the physical bonding of the others. And this chemical bonding may improve dipolar polarization in the system resulting in the increasing of the dielectric constant. In the case of dielectric loss, phthalocyanine and BZ monomer modification showed lower in dielectric loss due to the BST dispersion enhancement, consequent in the decreasing of porosity in the composites.

## Summary

The higher amount of BST powders can increase dielectric constant of the composites and also increased the agglomeration of the powders at the same time. However this problem can improve by the surface modification of BST before mixing in polymer matrix. It was found that phthalocyanine and BZ monomer modification showed lower in dielectric loss due to the BST dispersion enhancement. Silane coupling agent not only lowers the loss tangent but also increase the dielectric constant of the composites due to the chemical bond formed on the BST surface.

## Acknowledgment

The research grants were funded by the Government Research Budget Year 2005-2007 (GRB\_๔๑\_๕๐\_๖๑\_๐๕) and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. The authors gratefully acknowledge MTEC staffs for useful assistance and instrument for characterizations.

## References

- [1] Rao, Y., Ogitani, S., Kohl, P., and Wong, C.P. Applied Polymer Science, 83 (2006) 1084.
- [2] Ramajo, L., Reboredo, M., and Castro, M. Composites: Part A, 36 (2005) 1267.